

Jesse-Eemeli Viljanen

**BIOPOLTTOAINEIDEN VALMISTUS
METSÄTEOLLISUUDEN RAAKA-AINEISTA
JA SIVUVIRROISTA**

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Joulukuu 2019

TIIVISTELMÄ

Jesse-Eemeli Viljanen: Biopolttoaineiden valmistus metsäteollisuuden raaka-aineista ja sivuvirroista

Kandidaatintyö

Tampereen yliopisto

Ympäristö- ja energiatekniikan tutkinto-ohjelma

Joulukuu 2019

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli selvittää, miten nestemäisiä ja kaasumaisia biopolttoaineita tällä hetkellä Suomessa valmistetaan metsäteollisuuden raaka-aineista ja sivuvirroista, mitä nämä raaka-aineet ovat sekä mitkä ovat kotimaisten biopolttoaineiden tulevaisuudennäkömät. Metsäteollisuus on Suomen toiseksi suurin teollisuudenala, mutta puupohjaisten ja metsäteollisuuden sivuvirroista valmistettavien biopolttoaineiden tuotantomäärät ovat pienet.

Metsäteollisuudessa sivuvirtoja syntyi vuonna 2016 arviolta 27,7 miljoonaa tonnia, mutta lähes puolet siitä oli mustalipeää joka meni polttoon sellunkeittokemikaalien talteenottoa ja lämmön sekä sähkön tuotantoa varten. Noin 30 prosenttia sivuvirroista oli erilaisia kiinteitä puupohjaisia sivuvirtoja ja loput 20 prosenttia lietteitä, tuhkaa ja muita jätteitä.

Tärkeimmiksi raaka-aineiksi tunnistettiin lignoselluloosapohjainen eli pääasiallisesti selluloosasta, hemiselluloosasta sekä ligniinistä muodostuva materiaali, joka käsittää niin raakapuun kuin kaikki puupohjaiset sivuvirrat, esimerkiksi puun kuoren ja sahanpurun sekä sivuvirroista tärkeimmiksi raakamäntyöljy sekä erilaiset metsäteollisuuden lietteet.

UPM Biopolttoaineet valmistaa raakamäntyöljystä biodieselä 120 miljoonaa litraa vuodessa vetykäsittelymenetelmällä. Prosessi sisältää raaka-aineen esikäsittelyn, vetykäsittelyn sekä tuotteina saatavien hiilivetyjen erottamisen tislamalla. Myös Neste valmistaa biodieselä vetykäsittelymenetelmällä, raaka-aineenaan jäterasvat.

St1 valmistaa sahanpurusta bioetanolia fermentoinnilla, tuotantokapasiteetin ollessa 10 miljoonaa litraa vuodessa. Tuotantoprosessin vaiheet ovat raaka-aineen esikäsittely, hydrolyysi, fermentointi sekä jälkikäsittely eli etanolin väkevöittäminen.

Biokaasua valmistaa metsäteollisuuden lietteistä vain Metsä Fibre yhdellä laitoksella. Prosessi vaatii lietteiden esikäsittelyn lietteiden suuren lignoselluloosapitoisuuden vuoksi. Esikäsittelyn lisäksi on hydrolyysivaihe, asidogeneesi, asetogeneesi sekä metanogeneesi ja epäpuhtauksien poistaminen.

Metsä Fibrellä on lisäksi kaksi kaasutuslaitosta, joissa puun kuorta kaasutetaan ja saatua tuotekaasua käytetään energiantuotantoon. Kaasutuksessa kiinteistä raaka-aineista saadaan osittain hapettamalla valmistettua kaasumaista tuotekaasua, joka sisältää pääasiassa vetyä ja hiilimonoksidia. Puhdistettua tuotekaasua voidaan myös konvertoida Fischer–Tropsch-synteesillä kemiallisten katalyyttien avulla useiksi eripituisiksi hiilivedyiksi korvaamaan fossiilisia polttoaineita.

Suomen metsien puusto kasvaa tällä hetkellä enemmän kuin mitä puuta käytetään, mutta tulevaisuudessa tilanne voi olla päinvastainen. Esimerkiksi biopolttoaineiden jakeluvelvoitteen myötä puun ja sivuvirtojen hyödyntäminen biopolttoaineiden valmistamiseksi voi tulevaisuudessa kasvaa. Suomessa onkin tällä hetkellä jo biojalostamohankkeita, joiden pääasialliset tuotteet olisivat biopolttoaineita. Ei ole kuitenkaan yksimielisyyttä siitä, mitä kustakin raaka-aineesta valmistettu tuote on kestävin. Tämän lisäksi Suomen metsien merkitys hiilinieluina tulee tulevaisuudessa kasvamaan, joka on ristiriidassa puun käytön lisäämisen kanssa.

Avainsanat: metsäteollisuus, sivuvirta, biopolttoaine, biodiesel, bioetanoli, biokaasu, kaasutus, Fischer-Tropsch

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	1
2	Suomen metsäteollisuuden nykytila	2
3	Biopolttoaineiden raaka-aineet	5
3.1	Lignoselluloosapohjaiset raaka-aineet	5
3.2	Metsäteollisuuden tärkeimmät sivuvirrat	7
4	Biopolttoaineiden valmistus	11
4.1	Biodieselin valmistus vetykäsittelyllä	11
4.2	Bioetanolin valmistus fermentoinnilla	13
4.3	Biokaasun valmistus mädättämällä	16
4.4	Kaasutus ja Fischer–Tropsch-synteesi	19
5	Biopolttoaineiden tulevaisuudennäkymiä	24
6	Yhteenveto ja johtopäätökset	28
	Lähteet	29

KUVALUETTELO

2.1 Metsäteollisuuden tehdaspolttoaineet vuonna 2017 (Metsäteollisuus ry, 2018)	3
3.1 Selluloosan pääasiallinen rakenne (muokattu lähteestä Bajpai, 2018, s. 44)	6
3.2 Puupohjaisten hemiselluloosien tärkeimmät monosakkaridit (muokattu lähteestä Bajpai, 2018, s. 44)	6
3.3 Kolme merkittävintä ligniinimonomeeriä (muokattu lähteestä Bajpai, 2018, s. 47)	7
3.4 Mäntyöljysaippuan ja raakamäntyöljyn käsittelyprosessi (perustuu lähteeseen Aro & Fateh, 2017)	8
3.5 Vedenpuhdistusprosessi ja kuitu- ja biolietteiden erotus (perustuu lähteeseen Ojanen, 2001)	9
4.1 UPM BioVernon valmistusprosessi, vasemmalta oikealle: mäntyöljy, esikäsittely, vetykäsittely, tislauk, valmis tuote (muokattu lähteestä UPM Biopolttoaineet, 2019a)	11
4.2 Triglyseridin vetykäsittelyprosessi (muokattu lähteestä Hilbers et al., 2015, katso Sotelo-Boyás et al., 2012)	12
4.3 Cellunolix-bioetanolin prosessikaavio (muokattu lähteestä St1, 2019b)	14
4.4 Lignoselluloosan esikäsittely ja komponenttien erotus (muokattu lähteestä Zhang et al., 2011)	15
4.5 Biokaasun valmistusprosessi (tiedot lähteistä Latvala, 2009; Cheng, 2018a, s. 146)	17
4.6 Raaka-ainepartikkelin konversiovaiheet kaasutuksessa (tiedot lähteestä Konttinen et al., 2011)	20
4.7 Biomassan kaasutuksen ja Fischer–Tropsch-synteesin yksinkertainen prosessikaavio (tiedot lähteestä Jameel & Keshwani, 2018, s. 411)	22
5.1 Suomen metsien kasvu, puunkäyttö sekä kestävät hakkuumahdollisuudet (Metsäteollisuus ry, 2019c)	25
5.2 Suomen metsämaan, puuston ja puutuotteiden muodostama hiilinielu vuonna 2017 (Maa- ja metsätalousministeriö, 2019)	25

TAULUKKOLUETTELO

2.1	Metsäteollisuuden tuotantomäärät vuonna 2018 (perustuu lähteeseen Metsäteollisuus ry, 2019b)	2
3.1	Puun ja puupohjaisten raaka-aineiden prosentuaalinen koostumus komponenteittain (perustuu lähteeseen Alén, 2011, s. 33)	5
3.2	Raakamäntyöljyn prosentuaalinen koostumus komponenteittain (perustuu lähteeseen Laxén & Tikka, 2008, s. 361)	8
3.3	Erilaisten lietteiden sisältämän kiintoaineen komponenttien prosentuaalisia osuuksia (perustuu lähteeseen Meyer & Edwards, 2014)	9

1 JOHDANTO

Metsäteollisuus on ollut Suomen johtavia teollisuudenaloja jo vuosikymmenien ajan ja sillä on pitkät perinteet Suomessa. Perinteisiä metsäteollisuuden tuotteita ovat sellu, paperi, kartonki sekä erilaiset sahatavaratuotteet. Nykypäivänä uusien talouden toimintatapojen, kuten biotalouden ja kiertotalouden tultua ajankohtaisiksi, metsäteollisuudessa on syntynyt uusia tapoja hyödyntää sekä puuraaka-ainetta että tuotannossa syntyviä sivuvirtoja ja uusia menetelmiä sekä tuotteita kehitellään jatkuvasti lisää. Puuraaka-aineesta ja sivuvirroista saatavien tuotteiden kirjoon kuuluu jo nyt muiden muassa erilaiset biopolttoaineet sekä -kemikaalit, uudenlaisten tekstiilikuitujen valmistaminen puupohjaisista materiaaleista sekä puusta valmistettavat muovien korvikkeet. Osa tuotteista on jo teollisen mittakaavan tuotannossa, kun taas osa on vasta tutkimuksen alla. Metsäteollisuuteen kohdistuu entistä suurempia paineita kestävän kehityksen ja ekologisuuden osalta, jolloin uusia innovaatioita tarvitaan.

Tässä kandidaatintyössä keskitytään biopolttoaineisiin, niiden raaka-aineisiin, valmistusprosesseihin sekä tulevaisuudennäkymiin. Biopolttoaineissa rajausta on tehty biodieseliin, bioetanoliin, biokaasuun sekä kaasutukseen ja siitä saatavan tuotekaasun hyödyntämiseen Fischer–Tropsch-synteesissä. Pois on jätetty kiinteät biopolttoaineet kuten pelletit sekä pyrolyysistä saatava pyrolyysiöljy kandidaatintyön laajuuden rajaamiseksi. Biopolttoaineiden raaka-aineiksi soveltuu puun lisäksi varsinkin sulfaattisellun valmistamisen sivuvirtana saatava mäntyöljy, metsäteollisuuden vesien käsittelyssä syntyvät lietteet sekä erilaiset kiinteät, lignoselluloosapohjaiset sivuvirrat useilta eri metsäteollisuuden aloilta. Suomessa on jo tälläkin hetkellä näitä materiaalivirtoja biopolttoaineiden tuotannossa hyödyntävää teollisuutta ja tässä työssä tutustutaan näihin tuotteisiin sekä niiden erilaisiin valmistusmenetelmiin.

Kandidaatintyön ensimmäisessä luvussa otetaan tarkasteluun Suomen metsäteollisuuden nykytila tuotteiden ja tuotantomäärien osalta sekä kartoitetaan mitkä yritykset valmistavat biopolttoaineita tällä hetkellä. Toinen luku keskittyy biopolttoaineiden raaka-aineisiin ja kolmas luku näiden raaka-aineiden hyödyntämiseen sekä biopolttoaineiden valmistusprosesseihin. Viimeisessä luvussa tarkastellaan tulevaisuuden näkymiä Suomen metsäteollisuuden ja biopolttoaineiden näkökulmasta.

2 SUOMEN METSÄTEOLLISUUDEN NYKYTILA

Suomen metsäteollisuuskenttää hallitsee kolme yritystä: Stora Enso, UPM-Kymmene sekä Metsä Group. Stora Enson ja UPM-Kymmenen liikevaihto oli vuonna 2017 kummallakin yrityksellä noin kymmenen miljardia euroa ja Metsä Groupin noin puolet siitä eli noin viisi miljardia euroa (Metsäteollisuus ry, 2019d). Vuonna 2016 metsäteollisuuden tuotannon bruttoarvo oli hieman yli 20 miljardia euroa, ollen Suomen toiseksi suurin teollisuudenala metalliteollisuuden jälkeen. Metalliteollisuuden bruttoarvo oli lähes 40 miljardia euroa. (Metsäteollisuus ry, 2017a) Kokonaisuudessaan metsäteollisuus kattaa sekä massa- ja paperiteollisuuden (ml. kartongin ja pahvin valmistus) että mekaanisen metsäteollisuuden kuten puulevy-, saha- ja vaneriteollisuuden. Näistä teollisuudenaloista massa- ja paperiteollisuus kattaa kuitenkin lähes kaksi kolmasosaa koko metsäteollisuuden tuotannon arvosta ollen selkeästi kaikkein merkittävin osa-alue suomalaisessa metsäteollisuudessa (Metsäteollisuus ry, 2019a). Taulukosta 2.1 nähdään metsäteollisuuden tuotanto- ja vientimäärät tuoteryhmittäin vuonna 2018.

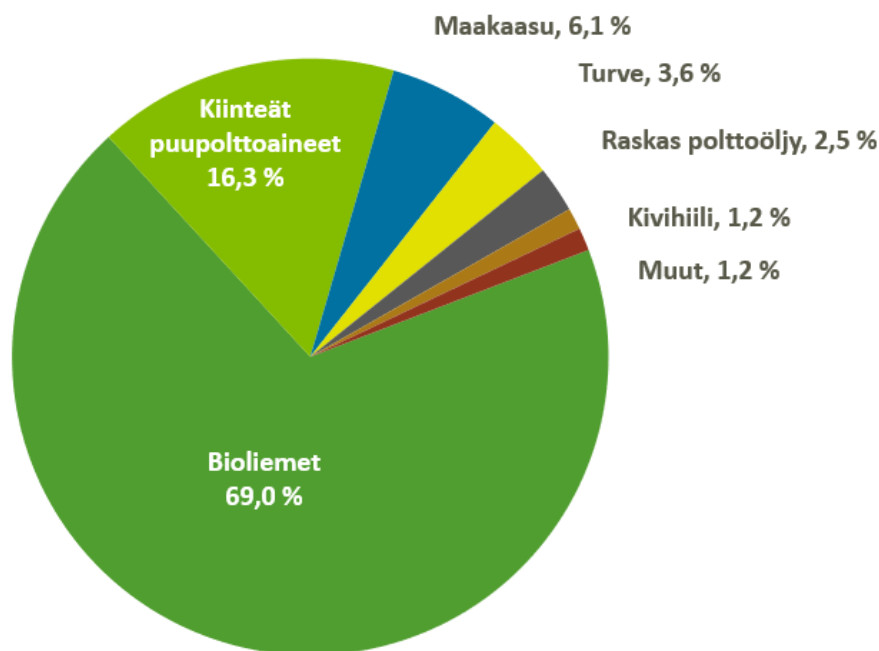
Taulukko 2.1. Metsäteollisuuden tuotantomäärät vuonna 2018 (perustuu lähteeseen Metsäteollisuus ry, 2019b)

Tuoteryhmät	Tuotanto (1000 t/m ³)	Vienti (1000 t/m ³)	Viennin osuus tuotannosta (%)
Paperi	6730 t	6350 t	94
Kartonki	3820 t	3680 t	96
Sellu	8150 t	3710 t	46
Havusahatavara	11810 m ³	8750 m ³	74
Vaneri	1230 m ³	1010 m ³	82

Huomattavan suuren tuotannon myötä syntyy myös paljon tuotannon sivuvirtoja. Arvion mukaan vuonna 2016 suomalainen metsäteollisuus tuotti yhteensä 27,7 miljoonaa tonnia tuotannon sivuvirtoja. Näistä sivuvirroista noin puolet olivat kemiallisen sellunvalmistuksen yhteydessä muodostuvaa mustalipeää, vajaa kolmekymmentä prosenttia kiinteää puupohjaista jätettä useilta metsäteollisuuden sektoreilta sekä loput noin kaksikymmentä prosenttia lietteitä, tuhkia ja muita jätejakeita. (Hassan et al., 2019)

Vaikka lähes puolet koko metsäteollisuuden sivuvirroista on mustalipeää, vain pieni osa mustalipeästä päätyy jatkojalostettavaksi. Valtaosa kemiallisen sulfaattisellun valmistuksen yhteydessä syntyvästä mustalipeästä poltetaan soodakattilassa sellunkeiton kemi-

kaalien talteenottamiseksi sekä energian tuottamiseksi sellutehtaan omiin tarpeisiin ja ulospäin myytäväksi. Myöskin iso osa puiden käsittelyn ohessa syntyvästä kiinteästä puupohjaisesta sivuvirrasta sekä osa jätevesistä erotettavasta lietteestä hyödynnetään juurikin energiantuotannossa tehtaiden omiin tarpeisiin jatkojalostuksen sijaan. (Hassan et al., 2019) Kuvassa 2.1 on prosenttimääräisesti kuvattuna metsäteollisuuden käyttämät polttoaineet tehtailla kokonaisuudessaan vuonna 2017. Tässä tapauksessa bioliemet tarkoittavat mustalipeää ja erilaisia lietteitä. Energian kokonaistuotantomäärä oli yhteensä kyseisenä vuonna 217 000 terajoulea (Metsäteollisuus ry, 2018).



Kuva 2.1. Metsäteollisuuden tehdaspolttoaineet vuonna 2017 (Metsäteollisuus ry, 2018)

Teollisessa mittakaavassa puupohjaisista raaka-aineista tai metsäteollisuuden sivuvirroista biopolttoaineita valmistavat tällä hetkellä St1 sekä UPM Biopolttoaineet. St1 valmistaa Kajaanissa bioetanolia metsäteollisuuden sivuvirrasta sahanpurusta patentoidulla Cellunolix-tekniikalla. Laitoksen vuotuinen bioetanolikapasiteetti on 10 miljoonaa litraa. (Rejlers, 2019) UPM Biopolttoaineet valmistaa biodieseliä (UPM BioVerno -diesel) sulfaattisellun valmistuksen sivutuotteesta raakamäntyöljystä (engl. crude tall oil, CTO) vetykäsittelyllä Lappeenrannassa, tuotantokapasiteetin ollessa 120 miljoonaa litraa vuodessa (UPM Biopolttoaineet, 2019a; UPM Biopolttoaineet, 2019c). Neste valmistaa Suomessa myös biodieseliä, raaka-aineenaan jäterasvat, tähteet sekä kasviöljyt. Valmistusmenetelmä perustuu vetykäsittelyyn kuten UPM Biopolttoaineilla. (Neste, 2019a) Suomen lisäksi Neste valmistaa biodieseliä myös Rotterdamissa ja Singaporessa, yhteistuotantokapasiteetin ollessa 2,6 miljoonaa tonnia vuodessa (Neste, 2019b).

Biokaasua ei tällä hetkellä valmisteta metsäteollisuuden lietesivuvirroista suuressa mittakaavassa vaan lietteet menevät suurimmaksi osaksi maisemointiin ja polttoon (Hassan et al., 2019). Metsä Fibren Äänekosken biotuotetehtaan yhteydessä on biokaasulaitos, joka valmistaa biokaasua ja biopellettejä tehtaan puupohjaisista lietteistä. Tämän lisäksi lai-

toksella käsitellään myös muitakin tehdasintegraatin biohajoavia lietteitä sekä Äänekoski Energia Oy:n jätevedenpuhdistamon lietteitä. (Metsä Fibre, 2019) Lisäksi Metsä Fibrelä on kaasutusteknologiaa hyödyntävät laitokset Joutsenossa sekä Äänekoskella joissa puun kuorta kaasutetaan ja lopputuotteena saadaan tuotekaasua, joka käytetään tehtaiden energiantuotannossa korvaamaan maakaasua (Metsä Fibre, 2013; Metsäteollisuus ry, 2017b).

3 BIOPOLTTOAINEIDEN RAAKA-AINEET

Biopolttoaineiden raaka-aineiksi käyvät periaatteessa mikä tahansa puupohjainen materiaali sekä tietyt tuotannon sivuvirrat. Biodieselin, bioetanolin, biokaasun ja kaasutuksen kannalta merkittävimpiä raaka-aineita ovat erilaisten puupohjaiset eli lignoselluloosapitoiset raaka-aineet, sulfaattisellun valmistuksen yhteydessä saatava raakamäntyöljy ja metsäteollisuuden vedenpuhdistuksesta saatavat lietteet. Tässä luvussa tarkastellaan tarkemmin näitä raaka-aineita.

3.1 Lignoselluloosapohjaiset raaka-aineet

Puu koostuu suurimmaksi selluloosasta, eri hemiselluloosista sekä ligniinistä eli yhteisnimitykseltään lignoselluloosasta. Taulukossa 3.1 on esitetty tyypillinen puun kemiallinen koostumus komponentteittain.

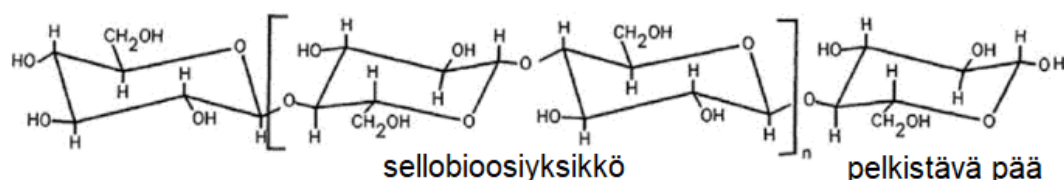
Taulukko 3.1. Puun ja puupohjaisten raaka-aineiden prosentuaalinen koostumus komponentteittain (perustuu lähteeseen Alén, 2011, s. 33)

Komponentti	Puu (%)	Kuori (%)	Metsätähde (%)
Selluloosa	40–45	20–30	35–40
Hemiselluloosat	25–35	10–15	25–30
Ligniini	20–30	10–25	20–25
Uuteaineet	3–4	5–20	~5
Muut orgaaniset ainesosat	~1	5–20	~3
Inorgaaniset ainesosat	<0,5	2–5	~1

Hiilihydraatit eli selluloosa ja erilaiset hemiselluloosat (yhteisnimitykseltään holoselluloosa) ovat puun rakenteen merkittävin komponentti, toiseksi merkittävin komponentti on ligniini. Komponenttien prosenttiosuudet vaihtelevat luonnollisesti puulajien mukaan. (Alén, 2000, s. 28–29) Ligniini toimii puussa sidosaineena, joka sitoo kuituja ja pitää ne kiinni toisissaan. Tämän vuoksi ligniini täytyy poistaa raaka-aineesta, jos selluloosaa ja hemiselluloosaa halutaan käsitellä. (Bajpai, 2018, s. 46) Kuiva-aineen lisäksi puussa esiintyy luonnostaan kosteutta, joka voi olla 40–50 prosenttia puun kokonaismassasta (Alén, 2000, s. 28).

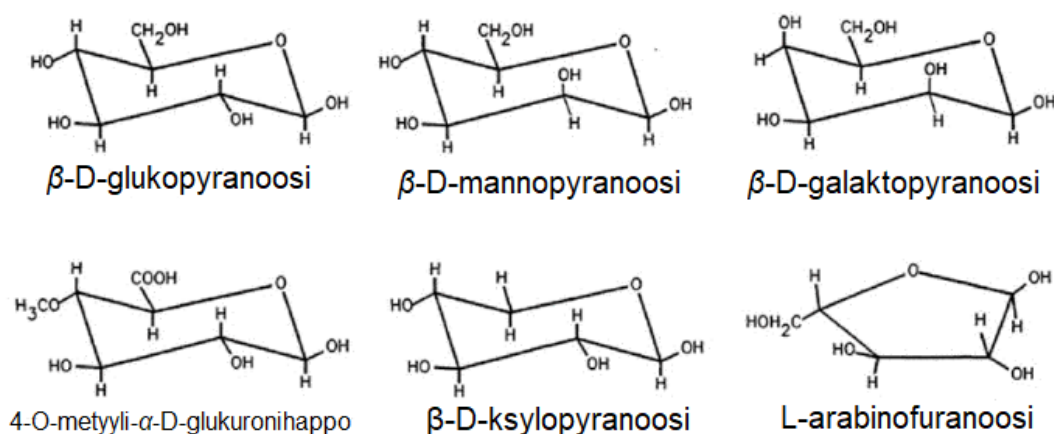
Kuvassa 3.1 on kuvattu selluloosan kemiallinen yksikkö. Rakenteellisesti sel-

luloosamolekyylit muodostuvat toisiinsa kiinnittyneistä monosakkarideista, β -D-glukoosimolekyyleistä, muodostaen lineaarisia polysakkarideja (Bajpai, 2018, s. 43). Puupohjaisen selluloosan polymeroitumisaste on noin 10 000, kun taas esimerkiksi puuvillalle vastaava luku on noin 15 000 (Alén, 2000, s. 34). Fyysisiltä ominaisuuksiltaan selluloosa on kiinteää ja väriltään valkoista. Se voi esiintyä joko kiteisenä tai amorfisena, puupohjaisen selluloosan ollessa yleensä 50–70 prosenttisesti kiteistä. (Alén, 2015; Bajpai, 2018, s. 43)



Kuva 3.1. Selluloosan pääasiallinen rakenne (muokattu lähteestä Bajpai, 2018, s. 44)

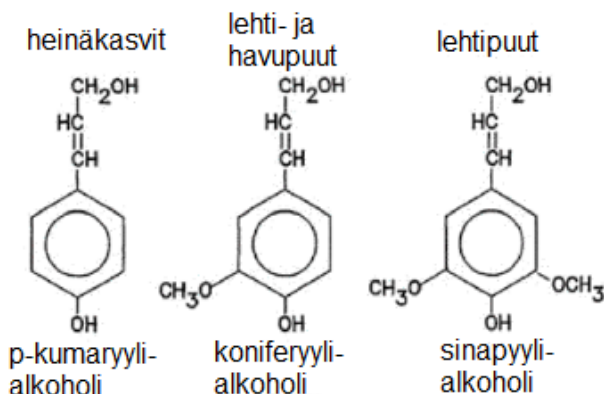
Kuten selluloosa myös erilaiset hemiselluloosat koostuvat useista monosakkarideista, muodostaen polysakkarideja. Hemiselluloosien polymeroitumisaste on kuitenkin huomattavasti pienempi kuin selluloosan, noin 100–200. Selluloosan muodostuessa vain β -D-glukoosimolekyyleistä on hemiselluloosamonomeerejä puolestaan olemassa useita erilaisia. (Bajpai, 2018, s. 44) Kuvassa 3.2 on eri hemiselluloosien pääasiallisten monosakkaridien kemialliset rakenteet, joista lopulliset, epälineaarisen rakenteen omaavat hemiselluloosamolekyylit muodostuvat. Yleisimmät hemiselluloosat ovat ksylaanit ja glukomannaanit (Viikari & Alén, 2011, s. 233). Hemiselluloosien kemiallinen ja terminen vakaus ovat selluloosaa alhaisempia johtuen niiden matalammasta polymerisoitumisasteesta ja amorfisesta rakenteesta. (Alén, 2011, s. 41)



Kuva 3.2. Puupohjaisten hemiselluloosien tärkeimmät monosakkaridit (muokattu lähteestä Bajpai, 2018, s. 44)

Hiilihydraattien lisäksi kolmas merkittävä puun ainesosa on ligniini. Ligniininimonomeerejä, kuten myös hemiselluloosamonomeerejä, on olemassa muutamia toisistaan eroavia jotka ovat eri kasveille ja puulajeille ominaisia. Toisin kuin holoselluloosa, ligniini ei ole polysakkaridi vaan polyfenoli. (Alén, 2000, s. 40) Kuvassa 3.3 on kuvattuna tyypillisimmät ligniininimonomeerit. Nämä monomeerit muodostavat polymeeriketjuja polymeroitumis-

teella 75–100 (Alén, 2000, s. 41). Ligniinin rakenne on hemiselluloosien tapaan amorfinen ja epälineaarinen (Bajpai, 2018, s. 46).



Kuva 3.3. Kolme merkittävintä ligniinimonomeeriä (muokattu lähteestä Bajpai, 2018, s. 47)

Ligniiniä voidaan erottaa suoraan mustalipeästä ennen mustalipeän polttoa soodakattilassa. Tällaista teknologiaa edustaa esimerkiksi Valmetin kehittämä LignoBoost-tekniikka. Ligniinin vähentäminen mustalipeästä parantaa soodakattilan tehokkuutta, nostaa sulfaattiselluntuotannon maksimikapasiteettia. Valmetin mukaan vähentämällä mustalipeän sisältämää ligniinin määrää 25 % voidaan saavuttaa 20–25 % suurempi sellun tuotantomäärä. LignoBoost-prosessia hyödyntäviä sellutehtaita on tällä hetkellä maailmassa kaksi sekä yksi demomittakaavan laitos. (Valmet, 2018)

3.2 Metsäteollisuuden tärkeimmät sivuvirrat

Puupohjaisten raaka-aineiden lisäksi biopolttoaineita voidaan valmistaa metsäteollisuuden sivuvirroista. Vaikka mustalipeän osuus sivuvirroista on lähes puolet, on muitakin hyödynnettävissä olevia sivuvirtoja olemassa. Nykyinen biopolttoaineiden valmistus huomioon ottaen on raakamäntyöljy yksi tärkeimmistä sivuvirroista, UPM Biopolttoaineiden valmistaessa siitä biodieseliä. Lisäksi, koska jätevedenpuhdistuksessa syntyvät lietteet ovat yksi merkittävimmistä metsäteollisuuden sivuvirroista ja potentiaalinen biokaasun raaka-aine, otetaan tarkasteluun myös metsäteollisuuden lietteet.

Raakamäntyöljy

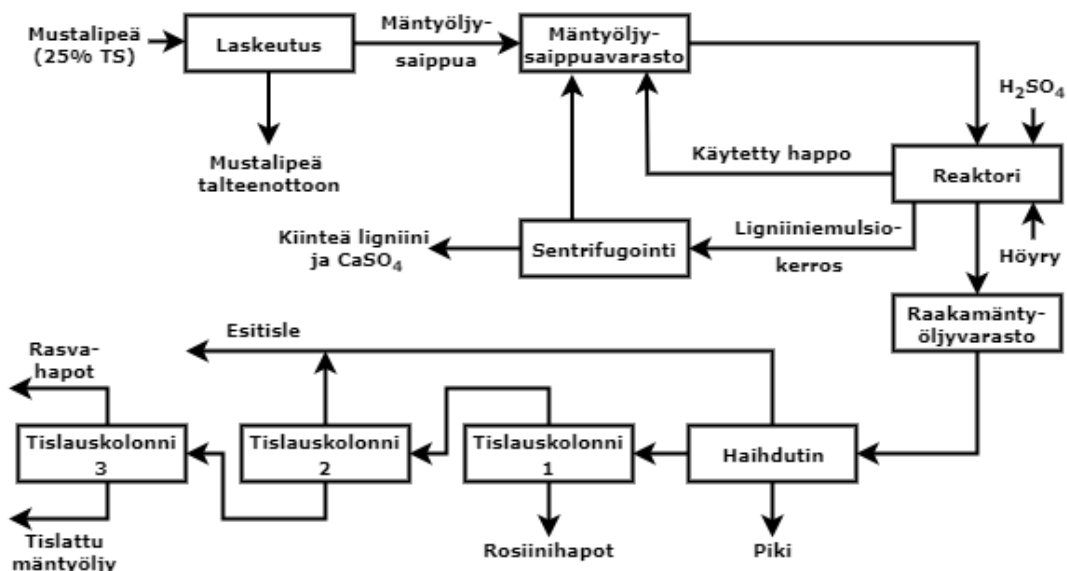
Sellunkeiton yhteydessä ja käsiteltäessä mustalipeää heikosta lipeästä vahvaksi lipeäksi saadaan korkea-arvoisia, jatkojalostuskelpoisia sivuvirtoja, kuten raakatärpättiä (engl. crude sulphate turpentine, CST) ja raakamäntysaippuaa (engl. tall oil soap), josta voidaan jalostaa raakamäntyöljyä (Hassan et al., 2019). Raakamäntyöljyn ja -tärpätin tuotantomäärät verrattuna esimerkiksi mustalipeään ovat kuitenkin pienet. Arvion mukaan vuonna 2016 Suomessa mustalipeää syntyi kemiallisen sellunvalmistuksen yhteydessä

13 654 000 tonnia, kun taas raakamäntyöljyä syntyi 286 000 tonnia ja raakatärpättiä 14 000 tonnia (Hassan et al., 2019). Raakatärpättiä saadaan 2–4 kilogrammaa per tonni tuotettua sellua, riippuen käytetyn raakapuun ominaisuuksista ja sen säilyttämisestä ennen käsittelyä ja raakamäntyöljyä saadaan 30–50 kilogrammaa per tonni tuotettua sellua (Holmbom, 2011, s. 185; Bajpai, 2018, s. 431). Raakamäntyöljyn koostumus vaihtelee puulajeittain, jakautuen rasva- ja rosiinihappoihin sekä niin sanottuihin neutraaleihin eli saippuoitumattomiin aineksiin kuten steroleihin (Laxén & Tikka, 2008, s. 361). Taulukossa 3.2 on esitetty eri puulajeista saatavan raakamäntyöljyn prosentuaalinen koostumus komponenteittain.

Taulukko 3.2. Raakamäntyöljyn prosentuaalinen koostumus komponenteittain (perustuu lähteeseen Laxén & Tikka, 2008, s. 361)

Komponentti	Mänty (%)	Kuusi (%)	Koivu (%)
Rasvahapot	55	45	70
Rosiinihapot	35	35	-
Neutraalit	10	20	30

Kuvassa 3.4 on esitetty raakamäntysaippuan käsittelyprosessi sekä siitä saatavan raakamäntyöljyn jatkokäsittelyprosessi. Jos raakamäntyöljyn sisältämät komponentit halutaan erottaa toisistaan, ne saadaan erotettua toisistaan tislaamalla. Tislausvaiheita on raakamäntyöljyn eri jakeiden erottamista varten oltava useita.



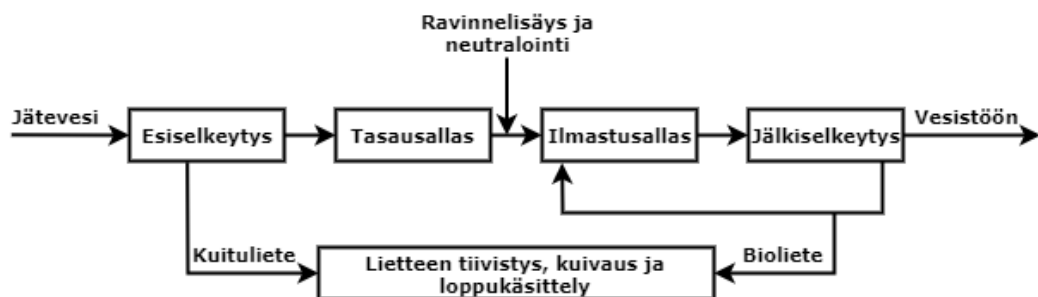
Kuva 3.4. Mäntyöljysaippuan ja raakamäntyöljyn käsittelyprosessi (perustuu lähteeseen Aro & Fateh, 2017)

Tärkeimmät tislauksen kautta saatavat tuotteet ovat rasvahapot, rosiinihapot sekä tislattu mäntyöljy. Rasvahappoja käytetään esimerkiksi alkydi- ja maalihartseissa sekä voiteluaineissa ja rosiinihappoja tarrojen liimassa sekä fenolihartseissa. (Laxén & Tikka, 2008, s. 379) Raakamäntyöljyä voidaan käsitellä kuitenkin ilman tislausvaihetta, esimerkiksi biodieselin valmistamiseksi.

Lietteet

Kuitu- ja biolietteet ovat merkittävä metsäteollisuuden sivuvirta. Arvion mukaan vuonna 2016 metsäteollisuuden sivuvirtoina syntyi lietettä noin 3 897 000 tonnia. Osa kuitulietteestä menee polttoon, mutta suurin käyttökohde lietteille on energiantuotannon sijasta maisemointi. (Hassan et al., 2019)

Primääri- eli kuituliete syntyy biologisen jätevedenpuhdistamon esiselkeytysaltaassa. Tässä puhdistusvaiheessa vettä raskaamman kiintoaineen annetaan valua altaan pohjalle, josta se voidaan kerätä pois. Aktiivilieteprosessissa ilmastusaltaassa mikrobikanta hajottaa jäteveden epäpuhtauksia. Prosessin jälkeen aktiiviliete saadaan erotettua vedestä selkeyttämällä ja prosessissa syntyvä ylijäämäliete eli bioliete saadaan myös erotettua. (Ojanen, 2001) Kuvassa 3.5 on esitetty karkeasti, missä vaiheissa vedenpuhdistusprosessia kuitu- ja bioliete erotetaan ja kerätään talteen.



Kuva 3.5. Vedenpuhdistusprosessi ja kuitu- ja biolietteiden erotus (perustuu lähteeseen Ojanen, 2001)

Metsäteollisuuden sivuvirtoina saatavat lietteet eivät sovellu yhtä hyvin suoraan käytettäväksi mädätysprosessissa kuin esimerkiksi kunnallisista jätevedenpuhdistamoista saatava liete, muun muassa niiden sisältämän ligniinin ja selluloosan vuoksi. Massa- ja paperiteollisuuden lietteet vaativat kehittyneemmän ja tehokkaamman esikäsittelyn. (Meyer & Edwards, 2014) Taulukossa 3.3 on vertailtu kunnallisen lietteen ja massa- ja paperiteollisuudessa syntyvien kuitulietteen sekä biolietteen sisältämien kiintoaineiden komponenttien määriä.

Taulukko 3.3. Erilaisten lietteiden sisältämän kiintoaineen komponenttien prosentuaalisia osuuksia (perustuu lähteeseen Meyer & Edwards, 2014)

Komponentti	Kunnallinen liete (%)	Kuituliete (%)	Bioliete (%)
Kuiva-aines	0,8–1,2	1,5–6,5	1,0–2,0
Haihtuva aines	59–68	51–80	65–97
Typpi	2,4–5,0	0,1–0,5	0,5–2,8
Fosfori	0,5–0,7	ei tiedossa	0,5–2,8
Tuhka	19–59	20–49	12–41
Selluloosat	~1	36–45	19–27
Ligniini	<0,1	20–24	36–50

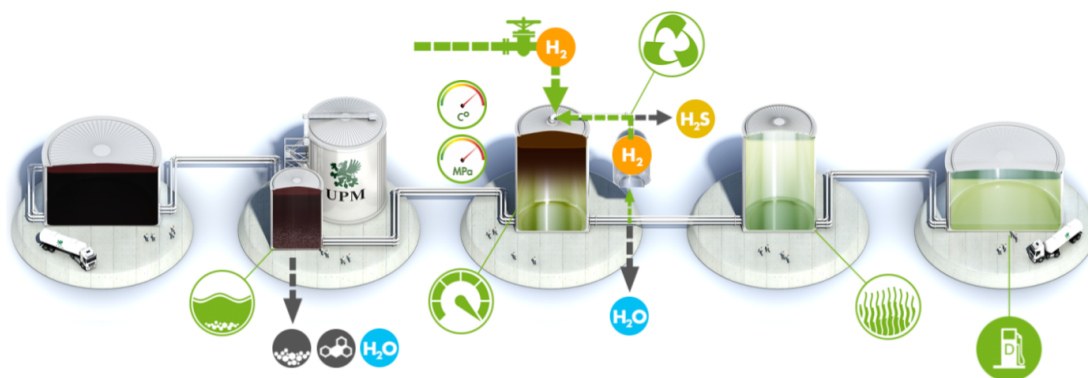
Biokaasun tuottaminen lietteistä on tunnettua tekniikkaa, mutta metsäteollisuuslietteiden käsittelyprosessit biokaasun tuottamiseksi ovat vasta kehitysvaiheessa. Anaerobisella jätevesien ja lietteiden käsittelyllä voidaan saavuttaa säästöjä, sillä sen ansiosta ei tarvita energiasäästöistä ja näin ollen kallista vedenpoistotekniikkaa lietteiden käsittelyssä, joka on edellytyksenä sille, että lietteitä voidaan ottaa maisemointi- ja energiantuotantokäyttöön (Meyer & Edwards, 2014). Mädättämällä lietteitä voidaan myös talteenottaa niiden sisältämät ravinteet typpi ja fosfori.

4 BIOPOLTTOAINEIDEN VALMISTUS

Tässä luvussa käsitellään biodieselin, bioetanolin, biokaasun valmistusmenetelmät ja -prosessit sekä kaasutuksen ja sitä seuraavan Fischer–Tropsch-synteesin prosessit pääpiirteittäin. Tarkastelua tehdään osaprosessitasolla ja kaikkein oleellimmat sekä tärkeimmät valmistukseen liittyvät asiat käydään läpi, mutta tarkempiin prosessikonfiguraatioihin ja yksityiskohtaisempaan prosessilaitetarkasteluun ei mennä.

4.1 Biodieselin valmistus vetykäsittelyllä

Kuten luvussa 2 mainittiin, Suomessa biodieseliä valmistavat vetykäsittelymenetelmällä UPM Biopolttoaineet sekä Neste, joista UPM Biopolttoaineet käyttää raaka-aineenaan sulfaattisellun valmistuksen sivuvirtana syntyvää raakamäntyöljyä. Tarkkaa tuotantoprosessin kuvausta UPM:n valmistusmenetelmästä ei ole saatavilla, sillä prosessi on kehitetty UPM:n omassa tutkimuskeskuksessa. (UPM Biopolttoaineet, 2019a) Kuvasta 4.1 nähdään kuitenkin yksinkertaistettu prosessikaavio.



Kuva 4.1. UPM BioVernon valmistusprosessi, vasemmalta oikealle: mäntyöljy, esikäsittely, vetykäsittely, tislaus, valmis tuote (muokattu lähteestä UPM Biopolttoaineet, 2019a)

Vetykäsittelyn raaka-aineiksi sopivat toisen sukupolven kasviöljyt, jotka eivät ole peräisin syötäväksi kelpaavasta biomassasta sekä myöskin eläinrasvat. Käsittelyn tuotteina saadaan vetykäsiteltyjä kasvi- tai eläinrasvoja (engl. hydrotreated vegetable oil, HVO). Raaka-aineesta riippumatta vetykäsittelymenetelmä sisältää samat perusvaiheet: esikäsittelyn, deoksygenaation, selektiivisen hydrokrakkauksen sekä prosessista saatavien tuotteiden (hiilivetyjen) erottamisen tislamalla. (Hilbers et al., 2015)

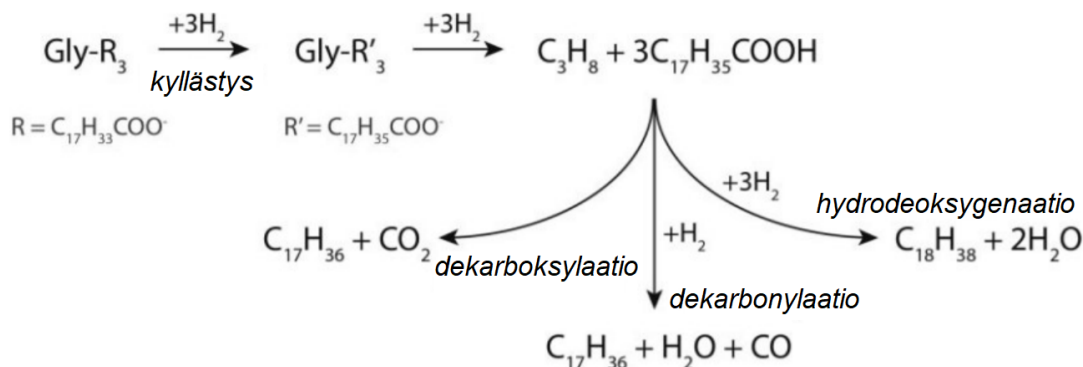
Esikäsittely

Esikäsittelyn tarkoituksena on puhdistaa käsiteltävää raaka-ainetta. Poistettavia aineksia ovat esimerkiksi suolat, epäpuhtaudet, kiinteät partikkelit ja vesi (UPM Biopolttoaineet, 2019a). Tämän lisäksi varsinkin raaka-aineen mahdollisesti sisältämät metallit on tärkeä poistaa, jotta ne eivät haittaa valmistusprosessia deaktivoimalla prosessissa käytettyjä katalyyttejä. Metallit ja epäpuhtaudet voivat saostua kemiallisten katalyyttien pintaan, estäen niiden toiminnan. (Hilbers et al., 2015)

Esikäsittelyssä vaadittuja osaprosesseja ovat niin kutsuttu degumming-prosessi, valkaisu ja neutralointi. (Hilbers et al., 2015) Kuten kappaleessa 3.2 mainittiin, voi raakamäntyöljyä käsitellä joko sellaisenaan tai tislattuna. Käytetyt esikäsittelymenetelmät sekä niiden vaativuus vaihtelevat luonnollisesti sen mukaan, mitä raaka-ainetta biodieselin valmistamiseen käytetään.

Vetykäsittely

Esikäsitelty raakamäntyöljy johdetaan vetykäsittelyreaktoriin, jossa sen kemiallista rakennetta lähdetään muokkaamaan vetykaasun avulla (Hilbers et al., 2015). Kuvassa 4.2 on kuvattuna triglyseridin käsittelyprosessi vedyn avulla.



Kuva 4.2. Triglyseridin vetykäsittelyprosessi (muokattu lähteestä Hilbers et al., 2015, katso Sotelo-Boyás et al., 2012)

Triglyseridit kyllästetään vedyn avustuksella, jolloin ne muuntuvat vapaiksi rasvahapoiksi sekä propaanikaasuksi. Pitkäketjuiset, halutut hiilivedyt sekä vesi, hiilimonoksidi ja hiilidioksidi muodostuvat kolmen samanaikaisen reaktion vaikutuksesta. Nämä reaktiot ovat, kuten kuvasta 4.2 nähdään, dekarboksylaatio, dekarbonylaatio sekä hydrodeoksigenaatio. (Hilbers et al., 2015)

Kullakin reaktiolla, jolla vapaita rasvahappoja sekä propaania muunnetaan hiilivedyiksi, on omat vahvuudet ja heikkoudet. Dekarboksylaation etuna on se, että reaktio ei vaadi yhtään ylimääräistä vetyä tapahtuakseen, mutta reaktiossa tapahtuu niin sanottua hiilihäviötä, kun hiilidioksidiä muodostuu. Dekarbonylaatiossa tapahtuu vähemmän hiilihäviötä,

mutta se kuluttaa vetyä ja lisäksi syntyy vettä. Hydrodeoksygenaatio on tuotteiden kannalta kaikkein edullisin reaktio (ei hiilihäviöitä), mutta se vaatii enemmän vetyä ja samalla syntyy vettä. (Hilbers et al., 2015) Muodostuva vesi erotetaan ja se johdetaan vedenpuhdistamolle. Lisäksi vetykäsittelyssä syntyviä ei-haluttuja yhdisteitä, kuten rikkivetyä (H_2S), erotetaan prosessista. (UPM Biopolttoaineet, 2019a)

Hiilivetyjen erotus tislamalla

Vetykäsittelystä saatu tuote sisältää useita eri hiilivetyjä sekä vielä jonkin verran epäpuhtauksia. Tästä syystä hiilivedyt täytyy erottaa omiksi jakeikseen sekä mahdolliset epäpuhtaudet, kuten rikkivety sekä lauhtumattomat kaasut, on poistettava jotta saadut lopulliset tuotteet olisivat tarpeeksi korkealaatuisia. UPM:n valmistusprosessissa saadaan biodieselin lisäksi erotettua UPM BioVerno -naftaa eli teollisuusbensiiniä, jota voidaan käyttää bensiinin biokomponenttina tai kemianteollisuuden raaka-aineena, esimerkiksi biomuovien valmistuksessa. (UPM Biopolttoaineet, 2019d)

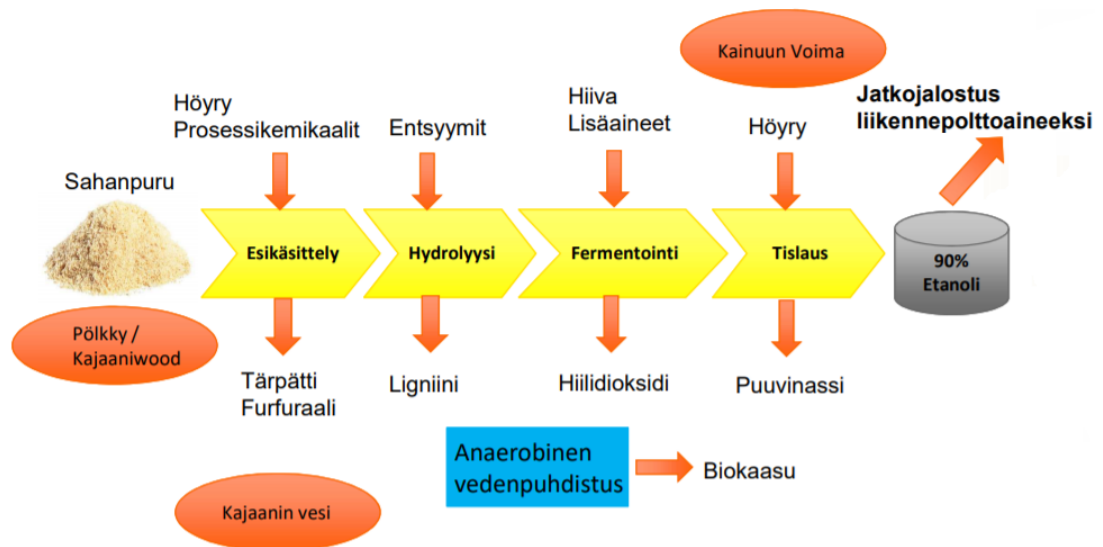
Hilbers et al. (2015) selvittivät tutkimuksessaan, että jos prosessiin menee massavirtana kasviöljyä 100 %, niin tuotteina voidaan saada parhaimmillaan 0,7 % nestekaasua (engl. liquefied petroleum gas, LPG), 1,9 % naftaa (teollisuusbensiiniä), 27,8 % kerosiinia sekä 51,4 % dieseliä, loppujen poistuessa epäpuhtauksina ja kaasuina prosessin eri vaiheissa sekä osan jäädessä kiertoon prosessiin. UPM Biopolttoaineiden biodieselin valmistusprosessista ei kuitenkaan saada kerosiinia.

4.2 Bioetanolin valmistus fermentoinnilla

Bioetanolia (C_2H_5OH) voidaan valmistaa lignoselluloosapohjaisesta materiaalista fermentointimenetelmällä, jossa pitkät hiilihydraattiketjut pilkotaan lyhyemmiksi heksoosi- ja pentoosisokereiksi (C_6 - ja C_5 -sokereiksi), jotka voidaan mikrobien tai hiivojen toimesta konvertoida etanoliksi (Viikari & Alén, 2011, s. 228). Suomessa bioetanolia valmistaa St1, raaka-aineenaan sahanpuru. Valmistusprosessi sisältää termokemiallisen esikäsittelyn, entsyymaattisen hydrolyysin sekä fermentoinnin (Rejlers, 2019). Näiden vaiheiden lisäksi valmistusprosessi sisältää jälkikäsittelyn. Kuvassa 4.3 on esitetty St1:n Cellunolix-valmistusprosessi. Koska tarkkaa prosessikuvausta ei ole saatavilla, on osaprosessit käsitelty pääpiirteittäin.

Raaka-aineen esikäsittely

Lignoselluloosapohjaiselle materiaalille on useita esikäsittelymenetelmiä, mutta ne voidaan jakaa karkeasti fysikaalisiin, fysikokemiallisiin, kemiallisiin sekä biologisiin menetelmiin. Esikäsittelyllä pyritään saattamaan raaka-ainemateriaali käsiteltävämpään muotoon hydrolyysivaihetta varten, jotta vahvasti polymerisoitunutta rakennetta voidaan depolyme-



Kuva 4.3. Cellunolix-bioetanoliprosessin prosessikaavio (muokattu lähteestä St1, 2019b)

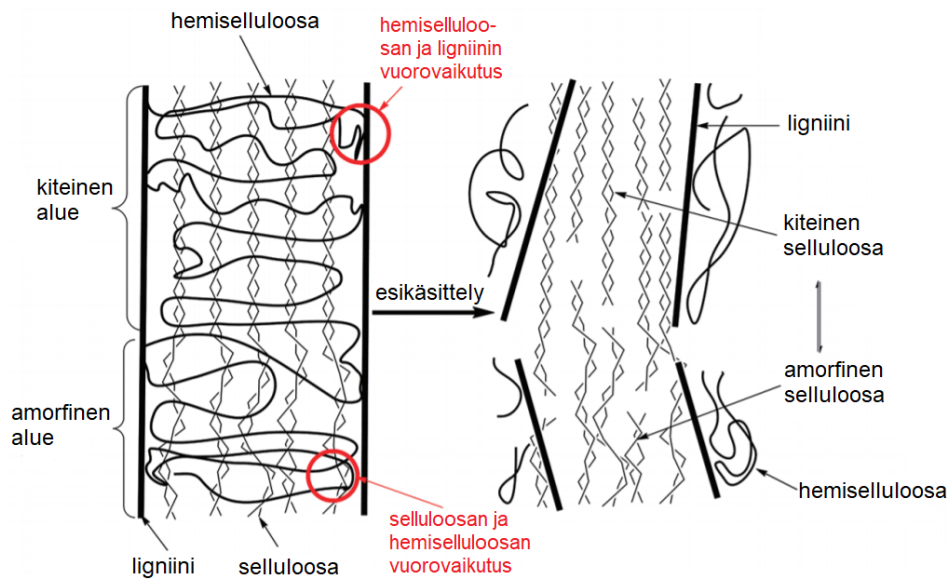
risoida helpommin. (Talebna, 2015, s. 185) Esikäsittelyn tarkoituksena on muiden muassa erottaa hemiselluloosa selluloosasta, hajottaa ja erottaa ligniinin muodostama kuori, vähentää selluloosan kiteisyyttä sekä kasvattaa selluloosan pinta-alaa ja huokoisuutta (Viikari & Alén, 2011, s. 231).

St1:n etanolinvalmistusprosessissa esikäsittelyvaiheessa saadaan erotettua pentoosikereiden muodostamaa furfuraalia ($C_5H_4O_2$). Furfuraalia voidaan käyttää muun muassa öljynjalostus-, muovi- ja lääketeollisuudessa sekä maatalouden kemikaaleissa. (Viikari & Alén, 2011, s. 251). Pentoosisokereiden erottaminen jo esikäsittelyvaiheessa tehostaa ja helpottaa fermentointiprosessia.

Hydrolyysi

Hydrolyysivaiheessa pitkiä polysakkaridiketjuja pilkotaan lyhyemmiksi monosakkarideiksi, jotta ne ovat sopivia fermentaatioon. Hydrolyysi voi olla joko happohydrolyysi tai entsymaattinen hydrolyysi. Näistä kahdesta entsymaattisen hydrolyysin konversioaste on parempi. (Viikari & Alén, 2011, s. 230, 234) Entsymaattisen hydrolyysi tapahtuu entsyymeille optimaalisissa olosuhteissa eli matalassa pH:ssa (4–6) ja lämpötilassa (45–55 °C). Happohydrolyysi vaatii puolestaan korkeampia lämpötiloja (menetelmästä riippuen 100–230 °C), lisäksi olosuhteet ovat käytettyjen happojen myötä huomattavasti happamampia ja näin ollen korroosio-ongelmat ovat mahdollisia. (Viikari & Alén, 2011, s. 229; Talebna, 2015, s. 186) Kuvassa 4.4 on kuvattuna lignoselluloosapohjaisen raaka-aineen esikäsittelyn ja polymeeriketjujen toisistaan erotuksen periaate.

Happohydrolyysissä käytetään useita eri kemikaaleja. Happoprosessit jaetaan yleisesti kahteen erilaiseen, laimeaan ja väkevään happohydrolyysiin, riippuen käytetyistä kemikaaleista. Laimea happohydrolyysi tapahtuu korkeassa lämpötilassa ja paineessa (n. 1 MPa) ja reaktioaika on nopea, väkevä happohydrolyysi matalissa lämpötiloissa hitaam-



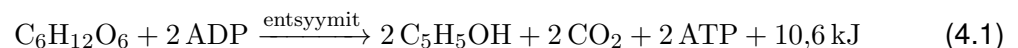
Kuva 4.4. Lignoselluloosan esikäsittely ja komponenttien erotus (muokattu lähteestä Zhang et al., 2011)

milla reaktioajoilla. (Viikari & Alén, 2011, s. 228–229)

Entsyyattisessa hydrolyysissä selluloosan ja hemiselluloosien pilkkomiseen käytetään omia entsyymejään. Selluloosaa pilkkovia entsyymit ovat sellulaaseja, hemiselluloosia pilkkovat entsyymit hemisellulaaseja. Eri sellulaasit osallistuvat selluloosan pilkkomiseen hydrolyysin eri vaiheissa niin, että lopputuotteena on glukoosia ($C_6H_{12}O_6$). Hemisellulaasit pilkkovat hemiselluloosaa joko erilaisiksi monomeereiksi tai 3–5 monomeerin pituisiksi oligosakkarideiksi, jotka pilkotaan vieläkin pienemmiksi useilla eri entsyymeillä. Lisäksi hemiselluloosien sisältämiä sivuryhmiä erotetaan molekyyleistä erilaisilla entsyymeillä, jotta saadaan aikaan parempi hemiselluloosien hajotus monomeerisiksi sokereiksi. (Viikari & Alén, 2011, s. 232–234)

Fermentointi

Hydrolyysivaiheen jälkeen käytettävä raaka-aine on pilkottu pienemmiksi sokereiksi, heksoosi- ja pentoosisokereiksi. Hiivojen avulla heksoosisokerit (lähinnä glukoosi) pysytään hajottamaan suoraan etanoliksi ja hiilidioksidiksi:



jossa ADP ja ATP ovat adenosiinidifosfaatti ja -trifosfaatti. Reaktiossa glukoosi tunkeutuu hiivasoluihin, joissa tapahtuu kaavan 4.1 mukainen reaktio. Prosessissa olevat entsyymit syntyvät hiivasolujen toimesta entsyymaattisten reaktioiden sarjan myötä. Erilaisia entsyymejä syntyy noin 20, joista noin 15 on aktiivisesti mukana fermentointiprosessissa. Prosessissa syntyvästä lämmöstä osa edistää käymisprosessia sen alkuvaiheessa.

Syntyvää lämpöä täytyy kuitenkin poistaa, jotta käymisreaktorin lämpötila ei nousisi liian korkeaksi. (Cheng, 2018b, s. 216–217) Fermentaatioprosessissa syntyvä hiilidioksidi voidaan talteenottaa ja käsitellä, jonka jälkeen se on hyödynnettävissä. Esimerkiksi St1:llä ja Q Powerilla on suunnitteilla pilottihanke, jossa St1:n bioetanoliprosessin yhteydessä syntyvästä hiilidioksidista valmistettaisiin biometaania, käyttäen toisena lähtöaineena vetyä (St1, 2019a).

Käytettäessä lignoselluloosapohjaista materiaalia etanolin valmistukseen, ongelmaksi muodostuu pentoosisokereiden fermentointi etanoliksi, jos niitä ei ole saatu erotettua esikäsittelyvaiheessa. Yleisesti mikro-organismit, joiden etanolisaanti ja etanolin sietokyky ovat korkeita, eivät pysty hajottamaan pentoosisokereita. Toisaalta, jos mikro-organismi pystyy käsittelemään sekä pentoosi- että heksoosisokereita, on sille tyypillistä huono etanolisaanti sekä taipumus kuluttaa tuotettua etanolia. Ongelman ratkaisemista varten on kehitetty useita erilaisia prosessikonfiguraatioita, joilla on pyritty parantamaan sekä pentoosi- että heksoosisokereiden fermentointia. (Talebnia, 2015, s. 189–190)

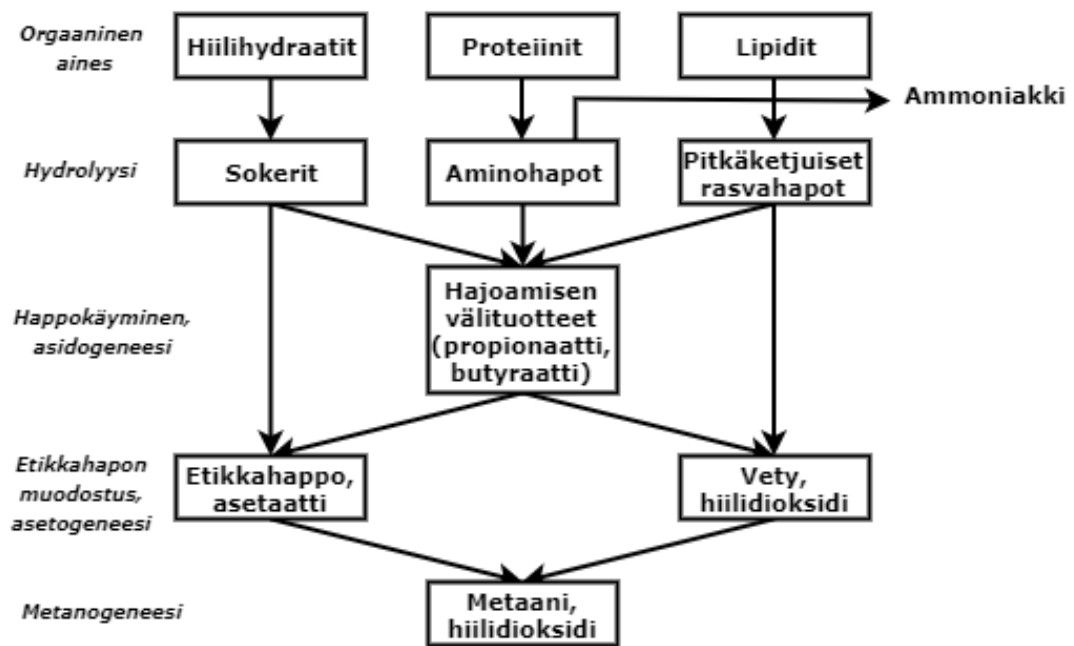
Jälkikäsittely

Fermentointiprosessin päätteeksi etanolia on liuoksessa noin 10–15 % tilavuusprosenttia, joten saatu liuos täytyy tislata jakeiden erottamiseksi ja väkevöittämiseksi. Tislauksen jälkeen saatu etanolipitoisuus on noin 90 %. Tislattu liuos voidaan saada lähes puhtaaksi vedestä esimerkiksi molekyyliseulonnan avulla. Molekyyliseula perustuu vesi- ja etanolimolekyylien eri kokoon. Vesimolekyylin halkaisija on noin 0,28 nm, kun taas etanolimolekyylit ovat halkaisijaltaan 0,30–0,35 nm. Molekyyliseulassa pienemmät etanolimolekyylit jäävät molekyyliseulan huokosiin, kun isommat etanolimolekyylit jäävät ulkopuolelle. Näin saadaan liuos joka sisältää jopa yli 99,9 % etanolia. (Cheng, 2018b, s. 227, 238)

4.3 Biokaasun valmistus mädättämällä

Metsäteollisuuden lietteiden käyttö biokaasun tuotannossa on tällä hetkellä varsin pientä. Biokaasuprosessin peruseräteenä on anaerobinen mädätys, joka tapahtuu hapettomissa olosuhteissa anaerobisten mikro-organismien toimesta. Mikro-organismit hajottavat orgaanisen aineksen biokaasuksi, lähinnä metaaniksi ja hiilidioksidiksi. Metsäteollisuuden lietteet ovat vahvasti lignoselluloosapitoisia ja lignoselluloosa on vaikeasti hajoitettava anaerobisella mädätyksellä, johtuen selluloosan kiteisyydestä ja ligniinistä holoselluloosan ympärillä. Tästä syystä esikäsittely on suuri tekijä biokaasuprosessin kannattavuuden määrittämisessä. (Kabir et al., 2015, s. 208)

Kuvassa 4.5 on esitetty biokaasuprosessin eri vaiheet. Esikäsittelyn lisäksi muita vaiheita ovat hydrolyysi, asidogeneesi (happokäyminen), asetogeneesi (etikkahapon muodostus) sekä metanogeneesi (metaanin muodostus) (Cheng, 2018a, s. 144, 146). Anaerobinen mädätys voidaan jakaa kolmeen erilaiseen variaatioon prosessin lämpötilatason pe-



Kuva 4.5. Biokaasun valmistusprosessi (tiedot lähteistä Latvala, 2009; Cheng, 2018a, s. 146)

rusteella: psykrofiiliseen (4–25 °C), mesofiiliseen (25–40 °C) sekä termofiiliseen (50–60 °C) anaerobiseen mädätykseen. Prosessilämpötila määrittää myös sen, millaisia mikro-organismeja prosessissa käytetään. (Kabir et al., 2015, s. 215)

Lietteiden esikäsittely

Metsäteollisuuden lietteiden esikäsittelymenetelmiin lukeutuu tällä hetkellä ultraääni- ja mikroaaltokäsittely, terminen, hydrodynaaminen, kemiallinen sekä biologinen käsittely. Metsäteollisuuden lietteitä voidaan käyttää biokaasuprosesseissa myös ilman esikäsittelyä, mutta esikäsittelyn tarkoituksena on parantaa lietteiden anaerobista hajoavuutta, esimerkiksi poistamalla ligniiniä sekä pienentämällä pitkiä polymeeriketjuja. (Meyer & Edwards, 2014; Kabir et al., 2015, s. 208) Tästä syystä varsinkin esikäsittelyprosessit ovat tutkimuksen alla, sillä lietteiden hyödyntäminen biokaasuprosessissa polton tai mai-semoinnin sijaan voisi tuoda lisäarvoa lietteitä tuottavalle metsäteollisuusyritykselle.

Hydrolyysi

Hydrolyysin tarkoituksena on, kuten myös bioetanolin valmistuksessa, saada pilkottua pitkiä polymeeriketjuja pienemmiksi molekyyleiksi. Vaikka esikäsittelyssä lietteitä saate-taankin käsiteltävämpään muotoon, on hydrolyysi silti tarpeellinen. Esikäsiteltyjen liettei-den hydrolyysi tapahtuu entsymaattisesti. Holoselluloosan lisäksi lietteet sisältävät esi-merkiksi proteiineja sekä lipidejä, joista proteiinit hajotetaan aminohapoiksi sekä pepti-deiksi ja lipidit rasvahapoiksi. Proteiineja hajottavat proteaasit ja lipidejä lipaasit. Sellu-

loosa ja hemiselluloosat puolestaan hajotetaan sokereiksi, joita hajottavat sellulaasit ja hemisellulaasit, kuten bioetanolinkin entsyymaattisessa hydrolyysissä. Hydrolyysissä syntyy lisäksi pieni määrä etikkahappoa (CH_3COOH), vetykaasua sekä hiilidioksidia. (Cheng, 2018a, s. 145)

Hydrolyysivaiheen pituus on vahvasti sidoksissa käytettävän substraatin koostumukseen. Holoselluloosan monimutkaisen ja vaikeasti hajotettavan rakenteen vuoksi käytettäessä metsäteollisuuden lietteitä hydrolyysi on biokaasuprosessin nopeutta rajoittava vaihe. (Kabir et al., 2015, s. 211)

Asidogeneesi

Asidogeneesi- eli happokäymisvaiheessa hydrolyysivaiheessa saadut tuotteet hajotetaan anaerobisten bakteerien avulla haihtuviksi rasvahapoiksi (engl. volatile fatty acids, VFA) kuten propioni-, butyyri-, valeriaana-, etikka- sekä muurahaishapoiksi ja alkoholeiksi (Kabir et al., 2015, s. 212). Tämän lisäksi asidogeneesissä, kuten edeltävässä hydrolyysivaiheessa, syntyy myös lisäksi vetykaasua ja hiilidioksidia (Cheng, 2018a, s. 146).

Asidogeneesiprosessin lopputuotteiden pitoisuuksien yhtenä määrittävänä tekijänä on prosessissa esiintyvän vetykaasun osapaine. Optimitilanteessa vetykaasun osapaine on matala jolloin prosessi on tasapainoinen ja asidogeneesin päätuotteita ovat asetaatti, hiilidioksidi ja vetykaasu. Jos puolestaan vetykaasun osapaine on korkea, syntyy enemmän haihtuvia rasvahappoja sekä alkoholeja. (Kabir et al., 2015, s. 212) Nämä tuotteet ovat seuraavan vaiheen, asetogeneesin, kannalta epäsuotuisempia tuotteita ja vaativat lisäkäsittelyä.

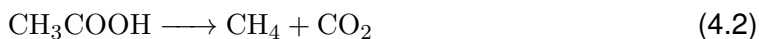
Asetogeneesi

Asetogeneesissä hajotettavien tuotteiden määrä riippuu edellisessä prosessivaiheessa saaduista tuotteista ja niiden määrästä. Halutut tuotteet, kuten etikkahappo, hiilidioksidi ja vety ovat valmiina käytettäväksi seuraavassa prosessivaiheessa, metanogeneesissä, mutta epäsuotuisat tuotteet vaativat vielä hajotusta (Kabir et al., 2015, s. 212). Edellisessä vaiheessa saadut haihtuvat rasvahapot (poislukien etikkahappo) pyritään hajottamaan etikkahapoksi, vedyksi sekä hiilidioksidiksi (Cheng, 2018a, s. 146). Haihtuvat rasvahapot joissa on enemmän kuin kaksi hiiliatomia ja alkoholit joissa on enemmän kuin yksi hiiliatomi pyritään hapettamaan asetaatiksi ja vetykaasuksi vetykaasua tuottavien bakteerien toimesta (Kabir et al., 2015, s. 212).

Vetykaasua tuottavat mikro-organismit vaativat vetykaasua tuottaakseen tässäkin prosessivaiheessa matalan vedyn osapaineen. Tasapainoinen toiminta seuraavassa prosessin vaiheessa, metanogeneesissä, vetykaasua hyödyntävien mikro-organismien kanssa voi edesauttaa vetykaasun sopivaa osapainetta. (Kabir et al., 2015, s. 212) Tällöin vetyä voidaan kuluttaa metanogeneesissä sitä mukaan kun sitä asetogeneesissä syntyy.

Metanogeneesi

Asetogeenisissä saadut tuotteet voidaan konvertoida metaaniksi sekä hiilidioksidiksi. Etikkahappoa hyödyntävät anaerobiset arkeonit hajottavat etikkahappoa metaaniksi sekä hiilidioksidiksi:



ja vetykaasua hyödyntävät anaerobiset arkeonit konvertoivat vetykaasua sekä hiilidioksidia metaaniksi sekä vedeksi:



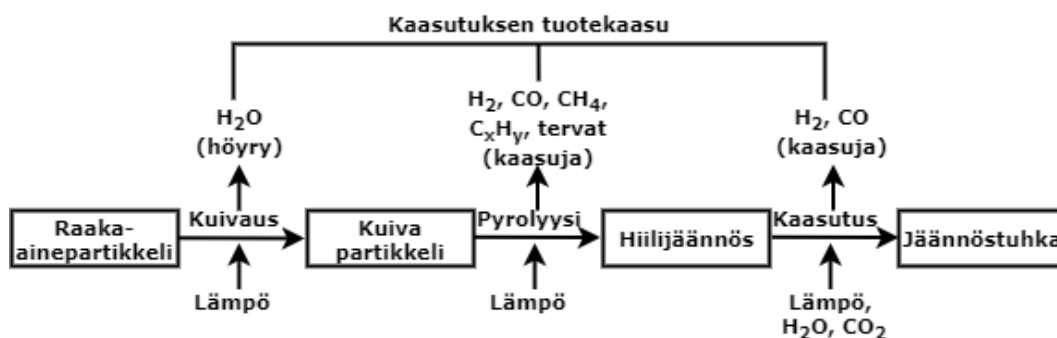
Etikkahapon ja vedyn sekä hiilidioksidin lisäksi muurahaishaposta, metanolista sekä metyyliamiinista voidaan valmistaa metaania. (Cheng, 2018a, s. 146–147) Metanogeenisin jälkeen biokaasun koostumus on suurimmaksi osaksi metaania (50–80 %) ja hiilidioksidia (20–40 %), mutta myös muita komponentteja esiintyy. Typeä on tyypillisesti 0–5 %, vetyä 0–1,0 %, rikkivetyä (H_2S) 0,05–1,0 %, ammoniakkia 0,02–0,5 % ja happea 0–0,5 %. (Cheng, 2018a, s. 144) Yhdisteet kuten hiilidioksidi ja rikkivety täytyy poistaa biokaasusta, jotta jäljelle jäävää metaanipitoista kaasua voidaan hyödyntää energiantuotannossa. Rikkivety voidaan poistaa esimerkiksi saostamalla, fyysisellä ja kemiallisella absorptiolla sekä biologisella hapetuksella ja hiilidioksidi puolestaan absorptiomenetelmillä tai kemiallisella konversiolla (Cheng, 2018a, s. 184).

4.4 Kaasutus ja Fischer–Tropsch-synteesi

Vaikka lignoselluloosapohjaisen biomassan kaasutusta ei hyödynnetä tällä hetkellä suuressa mittakaavassa Suomessa (vain kaksi Metsä Fibren kaasutuslaitosta), ovat kaasutusteknologiat ja -menetelmät hyvin tunnettuja sekä kehitettyjä. Hiiltä on kaasutettu ensimmäisen kerran jo 1800-luvun alussa ja 1970-luvun öljykriisin aikaan kaasutus nähtiin halpana ja puhtaana vaihtoehtona öljylle (Jameel & Keshwani, 2018, s. 396). Kaasutuksesta saatavaa, lähinnä hiilimonoksidista (CO) ja vetykaasusta muodostuvaa tuotekaasua voidaan jatkojalostaa esimerkiksi Fischer–Tropsch-synteesin (F–T) avulla ja saada näin eripituisia hiilivetyjä lopputuotteena. F–T-synteesiä on hyödynnetty esimerkiksi Saksassa ensimmäisen maailmansodan jälkeisen taantuman aikana. (Konttinen et al., 2011, s. 278) Tässä kappaleessa käydään läpi tarkemmin kaasutuksen sekä Fischer–Tropsch-menetelmän periaatteet.

Kaasutuksen periaate

Kaasutuksessa konvertoidaan hiilipitoista ainesta, esimerkiksi hiiltä tai biomassaa, kaasumaiseen olomuotoon, tuotekaasuksi, osittaisen hapetuksen (eli palamisen) avulla. Tämä on edullista esimerkiksi sen takia, että kaasumaisessa muodossa olevasta polttoaineesta voidaan poistaa epäpuhtaudet kuten terva, rikkiyhdisteet sekä pienhiukkaset. (Jameel & Keshwani, 2018, s. 396) Kaasutusreaktoreissa voidaan käyttää vaihtelevasti erilaisia raaka-aineita, joka on kaasutuksen iso etu. Käytettävä raaka-aine on kuitenkin oltava tarpeeksi pientä raekooltaan ja kosteusprosentin oltava alle 20–30 %, jotta kaasuttaminen olisi mahdollisimman tehokasta. (Konttinen et al., 2011, s. 266) Kaasutuksessa tapahtuva raaka-ainepartikkelin osittainen palaminen tapahtuu useassa välivaiheessa. Näistä jokaisessa syntyy erillisiä komponentteja, jotka esiintyvät lopullisessa tuotekaasussa. Kuvasa 4.6 on esitetty eri vaiheet, jotka raaka-ainepartikkeli käy läpi sekä kussakin vaiheessa syntyvät tuotekaasun komponentit.



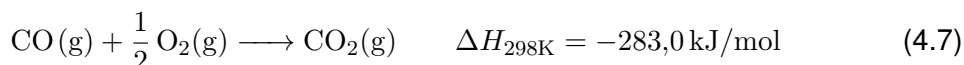
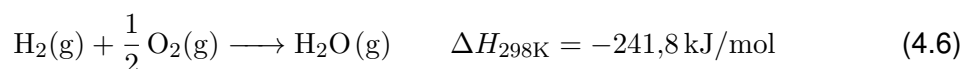
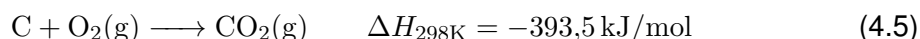
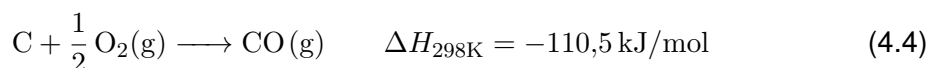
Kuva 4.6. Raaka-ainepartikkelin konversiovaiheet kaasutuksessa (tiedot lähteestä Konttinen et al., 2011)

Biomassan kaasutus tapahtuu lämpötilassa 800–1000 °C ja kaasutusaineena käytetään joko happea (ilma tai puhdas happi) tai höyryä, mahdollisesti molempia. Ilman määrä on noin 20–50 % täydellisen hapetuksen vaatimasta määrästä ja tapahtuvasta osittaisesta palamisesta saadaan lämpöä, jota kuluu kaasutusreaktioiden tapahtuessa. (Konttinen et al., 2011, s. 268). Muodostuva tuotekaasu sisältää pääasiallisesti hiilimonoksidia sekä vetykaasua, mutta lisäksi pieniä määriä muita komponentteja, kuten vettä, hiilidioksidia, typpeä, ammoniakkia, metaania, rikkivetyä, vetykloridia sekä pidempiä hiilivetyjä. (Jameel & Keshwani, 2018, s. 396)

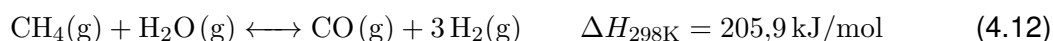
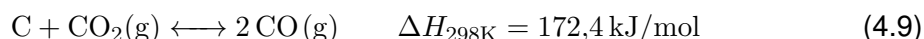
Erilaisia kaasutusteknologioita voidaan jaotella joko reaktorityypin tai käytetyn kaasutusaineen (ilma, happi tai höyry) perusteella. Käytettävästä aineesta riippuu esimerkiksi saatavan tuotekaasun energiapitoisuus, mutta myös teknologian kustannukset vaihtelevat käytetyn kaasutusaineen mukaan. Esimerkiksi ilman käyttäminen on halvempaa kuin puhtaan hapen käyttäminen, mutta se johtaa matalampaan energiasisältöön tuotekaasussa. (Jameel & Keshwani, 2018, s. 399–400)

Kaasutusreaktiot

Kaasutuksessa tapahtuvat reaktiot voidaan jakaa kahteen tyyppiin. Ensinnäkin on palamisreaktiot, joissa vapautuu kaasutuksen vaatimaa lämpöenergiaa (Konttinen et al., 2011, s. 270):



Palamisreaktioiden lisäksi tapahtuu tuotteenmuodostusreaktioita, jotka voivat olla joko heterogeenisiä tai homogeenisiä. Nämä reaktiot tapahtuvat jäännöshiilen, hiilimonoksidin, hiilidioksidin, veden ja metaanin välillä (Konttinen et al., 2011, s. 270–271):



Koska käytettävä raaka-ainemateriaali ei koostu pelkästään tuotekaasuja muodostavista ainesosista, syntyy raaka-ainetta käsitellessä tuotekaasuun myös epäpuhtauksia. Ennen tuotekaasun jatkokäyttöä ja -jalostusta on nämä epäpuhtaudet poistettava. Merkittävimpiä epäpuhtauksia ovat tervat, pienhiukkaset, typpi-, kloori- ja rikkiyhdisteet sekä emäkiset metalliyhdisteet. Epäpuhtauksilla on useita merkittäviä haittoja jos tuotekaasua hyödynnetään ilman puhdistamista. (Jameel & Keshwani, 2018, s. 405)

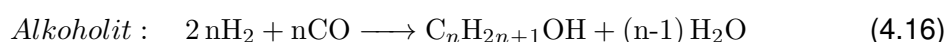
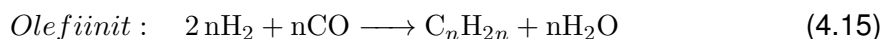
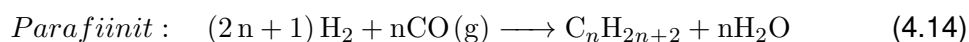
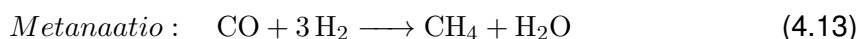
Fischer–Tropsch-synteesi

Kaasutusprosessista saatua, puhdistettua tuotekaasua voidaan jatkojalostaa F–T-synteesillä useiksi eri tuotteiksi. Nämä tuotteet ovat pääasiallisesti eripituisia hiilivetyketjuja ja konvertointi tapahtuu kemiallisten katalyyttien läsnäollessa (Konttinen et al., 2011, s. 278). F–T-synteesillä voidaan valmistaa periaattessa kaikkia niitä tuotteita, joiden tuotantoprosessit eri raaka-aineista kappaleissa 4.1, 4.2 ja 4.3 kuvailtiin. Yleisimmin käytetyt katalyytit ovat joko koboltti- tai rautapohjaisia, riippuen valitusta prosessin lämpötilasta. (Jameel & Keshwani, 2018, s. 411-412) Kuvassa 4.7 on esitetty Fischer–Tropsch-synteesin ja biomassan kaasutuksen yhteisprosessikaavio.



Kuva 4.7. Biomassan kaasutuksen ja Fischer–Tropsch-synteesin yksinkertainen prosessikaavio (tiedot lähteestä Jameel & Keshwani, 2018, s. 411)

Kuten aiemmin mainittiin, F–T-synteesin raaka-aineena käytettävä kaasutuksen tuotekaasu koostuu pääasiallisesti hiilimonoksidista sekä vetykaasusta. Hiilimonoksidin ja vetykaasun moolisuhde täytyy olla synteesiä varten oikeanlainen. Tyypillisesti kaasutuksen tuotekaasussa on liikaa hiilimonoksidia, jolloin siitä konvertoidaan veden kanssa reaktion 4.10 mukaisesti vetykaasua ja hiilidioksidia. (Jameel & Keshwani, 2018, s. 412) Synteesissä tapahtuvat kemialliset reaktiot ovat vahvan eksotermisiä, joka edellyttää huomattavaa jäähdytystä prosessissa, jotta prosessilämpötila ei kohoaisi liian korkeaksi. Liian korkeat lämpötilat johtavat hiiliyhdisteiden sisältämän hiilen muuntumiseen takaisin kiinteäksi hiileksi joka johtaa katalyyttien deaktivoitumiseen. (Jameel & Keshwani, 2018, s. 412; Konttinen et al., 2011, s. 278). Erilaisten tuotteiden (metaani, parafiinit, olefiinit ja alkoholit) synteesireaktiot ovat (Konttinen et al., 2011, s. 279):



Synteesissä muodostuu aina useita eri pituisia hiilivetyketjuja eikä ole mahdollista saada tuotteena vain yhtä tiettyä hiilivetyä. Vaikka F–T-synteesi on ollut tunnettua tekniikkaa jo pitkään, ei sen reaktiomekanismia tunneta kuitenkaan kovinkaan tarkasti. Tuotteiden selektiivisyys on siis huono, joka on teknistaloudellinen ongelma. Teknologian tunnettuaudesta huolimatta F–T-synteesi ei ole saavuttanut suuren mittakaavan tuotantovolyymejä suurien pääomavaatimusten sekä korkeiden ylläpitokustannusten takia. Lisäksi, ollakseen kannattavaa, kaasutettavaa biomassaa pitäisi olla saatavilla suuria määriä halvalla. (Konttinen et al., 2011, s. 281; Jameel & Keshwani, 2018, s. 412)

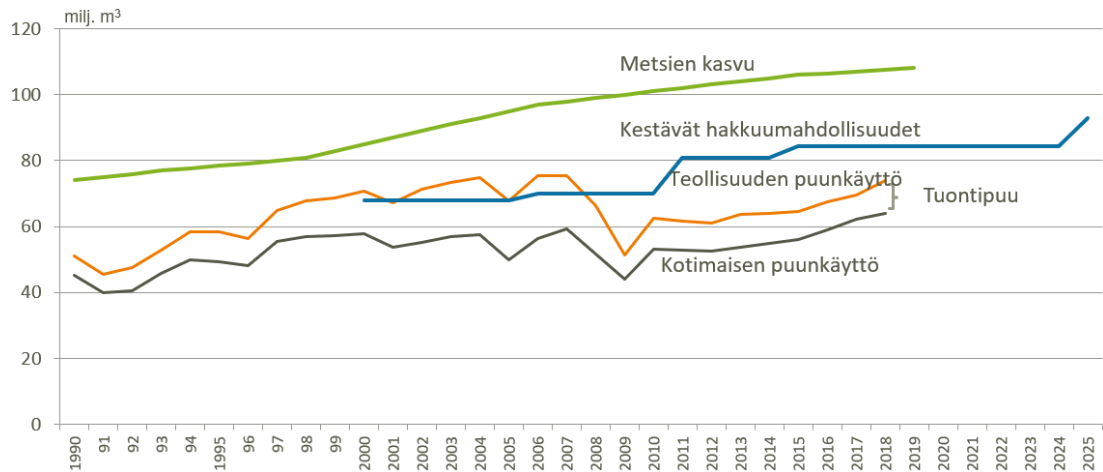
5 BIOPOLTTOAINEIDEN TULEVAISUUDENNÄKymiÄ

Vaikka puu on raaka-aineena uusiutuva ja puupohjaisista raaka-aineista saatava energia luokitellaan uusiutuvaksi energiamuodoksi, ei puun käyttö ole kuitenkaan ongelmallista. Puun käyttöön liittyviä ongelmia ja kysymyksiä ovat muiden muassa puun käytön kestävyys, bioenergian rooli energiantuotannossa ja se, mitä puusta kannattaa lopulta valmistaa. Puun kestävä käyttö sekä hyödyntäminen liittyy olennaisesti ilmasto- ja päästötavoitteisiin, joihin niin Suomi kuin muukin maailma yrittää päästä ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi.

Biotalousdella tarkoitetaan siirtymistä fossiilisten luonnonvarojen käyttämisestä kohti uusiutuvien ja kestävämpien luonnonvarojen käyttöä ravinnon, energian, tuotteiden ja palveluiden tuottamista varten mahdollisimman tehokkaasti, tuhlausta välttämällä (Biotalous, 2014). Suomen kohdalla varsinkin metsäpohjaiset raaka-aineet ovat oleellinen osa biotaloutta ja Suomella onkin hyvät lähtökohdat ja pitkät perinteet näiden raaka-aineiden hyödyntämisessä. Kuten luvussa 2 esitetystä taulukosta 2.1 nähtiin, ovat perinteisen metsäteollisuuden tuotantomäärät varsin suuret, metsäteollisuuden ollen Suomen toiseksi suurin teollisuudenala. Tästä huolimatta metsäteollisuuden ja sen raaka-aineiden sekä tuotteiden kestävydestä on eriäviä näkemyksiä.

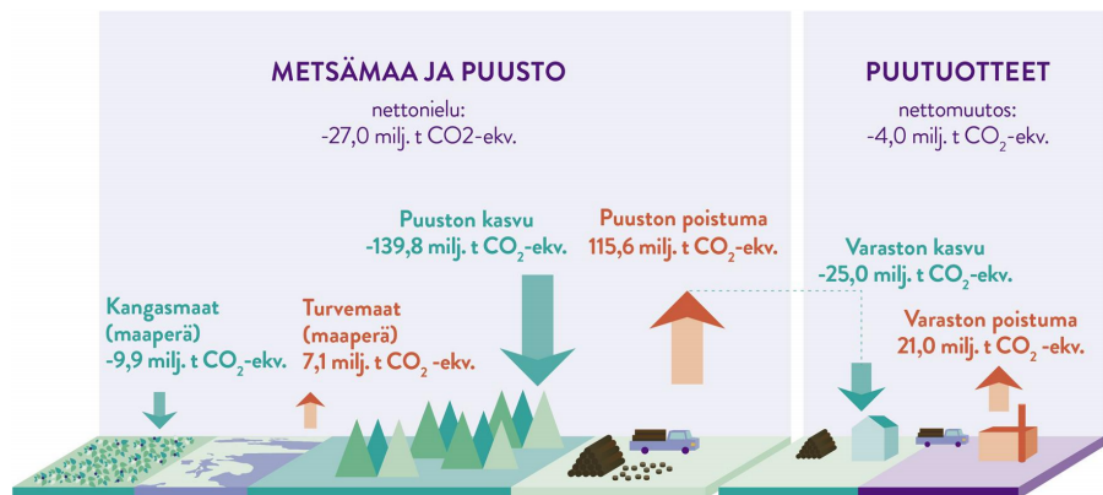
Vuonna 2018 Suomessa käytettiin raakapuuta 84,4 miljoonaa kuutiometriä, josta 73,6 miljoonaa kului metsäteollisuuden tuotteiden valmistukseen. Tästä iso osa, 64,5 miljoonaa kuutiometriä, oli kotimaista ja loput 9,1 miljoonaa kuutiometriä tuontipuuta. Energiantuotantoon raakapuuta meni 10,8 miljoonaa kuutiometriä. (Luonnonvarakeskus, 2019b) Tällä hetkellä puusto kasvaa Suomessa noin 108 miljoonaa kuutiometriä vuodessa. Tästä kasvusta 95 % sijaitsee maalla joka on käytettävissä puuntuotantoon. (Luonnonvarakeskus, 2019a) Tehdyn selvityksen mukaan raakapuun käyttö voi kohota jopa 120 miljoonaan kuutiometriin vuodessa vuoteen 2030 mennessä (Pöyry Management Consulting Oy, 2017). Puun kasvun tulevaisuutta ei voida tarkasti ennustaa, mutta jos puun kasvu on vuonna 2030 samaa luokkaa kuin nykyään, on tuontipuun tarve tulevaisuudessa paljon nykyistä suurempi. Kuvassa 5.1 on esitetty Metsäteollisuus ry:n näkemys metsien kasvusta ja käytöstä vuodesta 1990 vuoteen 2019 asti sekä kestävästä hakkuumahdollisuuksista vuoteen 2025 asti.

Metsäteollisuusyrityksillä on oma näkemyksensä puun käytön kestävydestä, mutta pelkäänsä puun riittävyys metsäteollisuuden tuotantoon ei ole ainoa puun käytön kestävyys-



Kuva 5.1. Suomen metsien kasvu, puunkäyttö sekä kestävät hakkuumahdollisuudet (Metsäteollisuus ry, 2019c)

tä määrittävä tekijä. Esimerkiksi puun käytön vaikutus hiilinieluihin on otettava huomioon. Kuvassa 5.2 on esitetty puustoon, maaperään ja puutuotteisiin sitoutuneen hiilen määrä vuonna 2017.



Kuva 5.2. Suomen metsämaan, puuston ja puutuotteiden muodostama hiilinielu vuonna 2017 (Maa- ja metsätalousministeriö, 2019)

Puusto sitoo tällä hetkellä kasvaessaan enemmän hiiltä kuin mitä puuston poistuma on. Tämänhetkinen Luonnonvarakeskuksen metsien hiilinielujen vertailutasoehdotus liittyen Euroopan unionin LULUCF-asetukseen (land use, land use change and forestry, suom. maankäyttö, maankäytön muutos ja metsätalous) kaudelle 2021–2025 on ilman puutuotteita -31 MtCO_2 ja puutuotteiden kanssa -38 MtCO_2 (Bioenergia ry, 2019). Tämä tarkoittaa sitä, että hiilinielujen oltava vuosittain vähintään vertailutasoehdotuksen tasolla tai sitä parempia. Tavoitteena on siis kasvattaa hiilinielujen kokoa tulevaisuudessa, joka on risitiriidassa tehtyjen puun käytön kasvuennusteiden kanssa. Tutkijat kokevat, että metsien eri käyttömuotojen, kuten metsäteollisuuden tuotantoon menevän osuuden ja hiilensidonnan, välillä on kilpailua eivätkä metsät riitä kaikkeen. Lisäksi puun käytöstä saatava paras ilmastohyöty koetaan olevan saavutettavissa parhaiten pitkäikäisillä tuotteilla, joihin sitou-

tunut hiili pystytään pitämään sitoutuneena pitkään ja kun kyseiset puutuotteet korvaavat muita, elinkaarivaikutuksiltaan korkeapäästöisempiä tuotteita. (Seppälä et al., 2017) Hiilinielujen merkitys ilmastomuutoksen hillinnässä tulee tulevaisuudessa todennäköisesti vain kasvamaan, jonka myötä Suomen metsien hiilinielunäkökulma tulee olemaan myös tärkeämpi.

Polttoainejakelijoille on määritetty jakeluvélvoite, jonka mukaan vuonna 2020 biopolttoaineiden osuus kaikesta myydystä polttoaineesta on oltava vähintään 20 % ja vuonna 2030 30 %. Lisäksi liikenteen päästöjä halutaan pienentää 50 % verrattuna vuoden 2005 tasoon vuoteen 2030 mennessä. Biopolttoaineiden lisäksi tavoitteeseen pääseminen vaatii energiatehokkuuden paranemista sekä sähköautoja. Biopolttoaineisiin lukeutuvat myös muut kuin puupohjaiset biopolttoaineet. Tällä hetkellä Neste ja UPM Biopolttoaineet valmistavat biopolttoaineita Suomessa noin 535 000 öljykvivalenttitonnia vuodessa. (Sipilä et al., 2018)

Teetetyssä tutkimuksessa erilaisten laskelmien pohjalta, joissa eri skenaarioissa oli eri määrä sähköautoja sekä energiatehokkuuden parantumista, tarvittavien nestemäisten biopolttoaineiden määrä olisi vuonna 2030 joko 440 000 öljykvivalenttitonnia (600 000 sähköautoa ja parantunut energiatehokkuus), 799 000 öljykvivalenttitonnia (250 000 sähköautoa, 50 000 kaasuautoa sekä parantunut energiatehokkuus) tai 1 537 000 öljykvivalenttitonnia (ei sähköautoja eikä energiatehokkuuden parantumista). Skenaariossa, jossa nestemäisiä biopolttoaineita tarvittaisiin 799 000 öljykvivalenttitonnia, olisi niiden kokonaisosuus polttoaineista 29 %. (Sipilä et al., 2018) Mikä tahansa näistä skenaarioista tarkoittaisi lisätarvetta kotimaisten puupohjaisten tai metsäteollisuuden sivuvirroista valmistettavien biopolttoaineiden tuotannolle. Näin pystyttäisiin myös lisäämään liikenteen vaatiman energian kotimaisuusastetta huomattavasti. Kansainvälisen kyselytutkimuksen mukaan kaikkein tärkeimpinä tulevaisuuden biojalostamotuotteina pidetään bioetanolia sekä kaasutuksen tuotekaasun Fischer–Tropsch-synteesistä saatavaa dieseliä, tärkeimpänä raaka-aineena ollen metsätähteet. Suurimman osan tuotannosta odotetaan tapahtuvan isoissa massa- ja paperiteollisuuden integraateissa. (Näyhä et al., 2009)

Suunnitteilla olevia puupohjaista raaka-ainetta hyödyntäviä biojalostamohankkeita on Suomessa useita. Näistä kaikkein vahvimmissa asemissa ovat tällä hetkellä UPM Biopolttoaineiden Kotkaan suunnitteilla oleva biojalostamo sekä Kaidi Finlandin biojalostamo Kemiin. (Sipilä et al., 2018) UPM:n Kotkan biojalostamo voisi tuottaa vuodessa 500 000 tonnia liikenteen biopolttoaineita sekä biopohjaisia raaka-aineita kemianteollisuudelle. Mahdollisia raaka-aineita ovat esimerkiksi metsätähteet Suomesta sekä Brassica carinata -kasvin öljy. (UPM Biopolttoaineet, 2019b) Kaidin biojalostamon tuotantokapasiteetti olisi 225 000 tonnia biopolttoaineita, josta 75 % uusiutuvaa dieseliä ja 25 % uusiutuvaa bensiiniä (Kaidi, 2019a). Pääraaka-aineena olisi energiapuu, jonka lisäksi metsäteollisuuden sivuvirrat, kuten sahanpuru ja kuori, voisivat toimia biopolttoaineiden raaka-aineena (Kaidi, 2019b).

Ei ole kuitenkaan yksiselitteistä kannattaako esimerkiksi sivuvirrat, kuten raakamäntyöljy, hyödyntää biopolttoaineiden valmistukseen vai johonkin muuhun. UPM Biopolttoaineet

valmistaa Suomessa raakamäntyöljystä biodieseliä, mutta tämän lisäksi mäntyöljyä hyödyntävät esimerkiksi kemianteollisuusyritykset Forchem sekä Kraton Chemical, tuotteinaan erilaiset mäntyöljypohjaiset kemikaalit. Tutkimuksen mukaan raakamäntyöljyn hyödyntämisellä biokemikaalien valmistukseen biodieselin valmistuksen sijasta on matalammat vaikutukset ilmastonmuutokseen ja lisäksi biokemikaalien valmistus tuo mukanaan suuremman sosioekonomisen lisäarvon. Biokemikaalit tarjoavat vaihtoehtoja usealle erille fossiilisista raaka-aineista valmistetulle tuotteelle monella eri teollisuudenalalla. (Aryan et al., 2019) Näin ollen tulevaisuudessa esimerkiksi poliittisten päätösten myötä jokin yritys voi joutua taloudellisiin vaikeuksiin, jos sen valmistaman tuotteen ei nähdä olevan tarpeeksi kestävä.

6 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Metsäteollisuus on Suomen toiseksi merkittävin teollisuudenala ja iso osa sen tuotteista menee vientiin. Tuotannon sivuvirtoja syntyy myös paljon ja suurin osa niistä päättyy poltettavaksi energian tuottamiseksi niin tehtaille kuin lähialueillekin. Tulevaisuudessa niin raakapuuta kuin hyödynnettäviä sivuvirtoja alkaa todennäköisesti ohjautua entistä enemmän liikenteen biopolttoaineiden raaka-aineiksi. Liikenteen päästötavoitteet ja biopolttoaineiden jakeluvelvoitteet tulevat vaatimaan niin energiatehokkuuden parantumista, lisää sähköautoja sekä enemmän biopolttoaineita ja niiden tuotantoa. Vastaavasti myös metsäteollisuuden puunkäyttö tulee kasvamaan, joka voi johtaa tilanteeseen, että raaka-aineita ei riitä kaikille. Tätä voidaan kompensoida osakseen tuontipuulla. Metsien merkitys hiilinieluna tulee myös tulevaisuudessa todennäköisesti kasvamaan, jonka myötä ei ole enää täysin selvää kannattaako metsää ylipäätään kaataa jos halutaan saavuttaa kestävämpiä ratkaisuja. Lisäksi tulevaisuudessa voi olla entistä enemmän kiistanalaisuutta siitä, mitä tuotteita mistäkin raaka-aineesta kannattaa valmistaa ja mikä tuote on kestävin.

Biopolttoaineiden valmistusmenetelmät ovat tunnettua tekniikkaa, mutta tällä hetkellä biopolttoaineita valmistetaan metsäteollisuuden raaka-aineista ja sivuvirroista varsin vähän. Varsinkin puupohjaiset, lignoselluloosapitoiset raaka-aineet aiheuttavat ongelmia etenkin esikäsittelyn osalta. Puun rakenne on monimutkainen ja esimerkiksi sen sisältämä ligniini on ongelmallinen komponentti monien sovelluksien kannalta. Tästä syystä parhaan mahdollisen esikäsittelymenetelmän löytäminen on oleellista biopolttoaineiden, varsinkin bioetanolin sekä biokaasun, valmistamisen kannalta. Biodieselin valmistaminen raakamäntyöljystä on herättänyt kysymyksiä siitä, olisiko raakamäntyöljy biokemikaalien raaka-aineena parempi vaihtoehto. Yrityksillä on omat näkemyksensä tästä ja todennäköisesti kysyntää on nyt ja tulevaisuudessa kaikille tuotteille. Kaasutusteknologia sekä sitä seuraava Fischer–Tropsch-synteesi koetaan merkittäväksi tulevaisuuden teknologiaksi, mutta tällä hetkellä hidasteena on kallis hinta, niin teknologialle, käyttökustannuksille kuin raaka-aineellekin.

LÄHTEET

- Alén, R. (2000). Chapter 1 - Structure and chemical composition of wood. *Papermaking Science and Technology 3: Forest Products Chemistry*. Toim. P. Stenius. Paperi ja Puu Oy / Paper Engineers' Association, 12–58. ISBN: 952-5216-03-9.
- Alén, R. (2011). Chapter 1 - Structure and chemical composition of biomass feedstocks. *Papermaking Science and Technology 20: Biorefining of Forest Resources*. Toim. R. Alén. Paperi ja Puu Oy / Paper Engineers' Association, 17–54. ISBN: 978-952-5216-39-4.
- Alén, R. (2015). Chapter 3A - Pulp Mills and Wood-Based Biorefineries. *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*. Toim. A. Pandey, R. Höfer, M. Taherzadeh, K. M. Nampoothiri & C. Larroche. [E-kirja]. Elsevier, 91–126. ISBN: 978-0-444-63453-5.
- Aro, T. & Fateh, P. (2017). Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology* 175, 469–480.
- Aryan, V., Maga, D. & Kraft, A. (2019). Quantifying the impact of cascading use: A comparative integrated assessment of the European pine chemicals industry. *Journal of Cleaner Production* 224, 766–778.
- Bajpai, P. (2018). *Biermann's Handbook of Pulp and Paper - Raw Material and Pulp Making*. [E-kirja]. Elsevier. ISBN: 978-0-12-814240-0.
- Bioenergia ry (2019). *Metsien hiilinielun vertailutaso kiristyi*. URL: [http : / / www . bioenergia.fi/Vertailutaso%5C%20kiristyi](http://www.bioenergia.fi/Vertailutaso%5C%20kiristyi) (viitattu 11.12.2019).
- Biotalous (2014). *Kestävää kasvua biotaloudesta - Suomen biotalousstrategia*. [pdf-tiedosto]. URL: <http://www.biotalous.fi/suomi-kehittaa/biotalousstrategia/> (viitattu 23.11.2019).
- Cheng, J. J. (2018a). Chapter 6 - Anaerobic Digestion for Biogas Production. *Biomass to Renewable Energy Processes*. Toim. J. Cheng. Taylor & Francis Group, LLC, 143–194. ISBN: 978-1-4987-7879-4.
- Cheng, J. J. (2018b). Chapter 7 - Biological Process for Ethanol Production. *Biomass to Renewable Energy Processes*. Toim. J. Cheng. Taylor & Francis Group, LLC, 195–248. ISBN: 978-1-4987-7879-4.
- Hassan, M. K., Villa, A., Kuittinen, S., Jänis, J. & Pappinen, A. (2019). An assessment of side-stream generation from Finnish forest industry. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 21.2, 265–280.
- Hilbers, T. J., Sprakel, L. M. J., van den Enk, L. B. J., Zaalberg, B., van den Berg, H. & van den Ham, L. G. J. (2015). Green Diesel from Hydrotreated Vegetable Oil Process Design Study. *Chemical Engineering & Technology* 38.4, 651–657.

- Holmbom, B. (2011). Chapter 6 - Extraction and utilisation of non-structural wood and bark components. *Papermaking Science and Technology 20: Biorefining of Forest Resources*. Toim. R. Alén. Paperi ja Puu Oy / Paper Engineers' Association, 176–224. ISBN: 978-952-5216-39-4.
- Jameel, H. & Keshwani, D. R. (2018). Chapter 10 - Thermochemical Conversion of Biomass to Power and Fuels. *Biomass to Renewable Energy Processes*. Toim. J. Cheng. Taylor & Francis Group, LLC, 375–421. ISBN: 978-1-4987-7879-4.
- Kabir, M. M., Forgács, G. & Horváth, I. S. (2015). Chapter 6 - Biogas from Lignocellulosic Materials. *Biofuel and Biorefinery Technologies 1: Lignocellulose-Based Bioproducts*. Toim. K. Karimi. [E-kirja]. Springer International Publishing Switzerland, 207–252. ISBN: 978-3-319-14033-9.
- Kaidi (2019a). *Kemin biojalostamo*. URL: <http://www.kaidi.fi/> (viitattu 27. 11. 2019).
- Kaidi (2019b). *Uusiutuva diesel*. URL: <http://www.kaidi.fi/uusiutuva-diesel> (viitattu 27. 11. 2019).
- Konttinen, J., Reinikainen, M., Oasmaa, A. & Solantausta, Y. (2011). Chapter 8 - Thermochemical conversion of forest biomass. *Papermaking Science and Technology 20: Biorefining of Forest Resources*. Toim. R. Alén. Paperi ja Puu Oy / Paper Engineers' Association, 262–304. ISBN: 978-952-5216-39-4.
- Latvala, M. (2009). Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT): Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä. *Suomen ympäristö 24/2009*.
- Laxén, T. & Tikka, P. (2008). Chapter 8 - Soap and tall oil. *Papermaking Science and Technology 6: Chemical Pulping Part 2, Recovery of Chemicals and Energy*. Toim. P. Tikka. Paperi ja Puu Oy / Paper Engineers' Association, 359–380. ISBN: 978-952-5216-26-4.
- Luonnonvarakeskus (2019a). *Metsävarat*. URL: <https://stat.luke.fi/metsavarat> (viitattu 26. 11. 2019).
- Luonnonvarakeskus (2019b). *Puun kokonaiskäyttö 2018*. URL: <https://stat.luke.fi/puun-kokonaiskaytto> (viitattu 24. 11. 2019).
- Maa- ja metsätalousministeriö (2019). *Puustoon, maaperään ja puutuotteisiin sitoutuvan hiilen määrää arvioidaan vuosittain*. [pdf-tiedosto]. URL: <https://mmm.fi/documents/1410837/12877048/Puuston+maaperan+ja+puutuotteiden+hiilitase+2017.pdf/> (viitattu 11. 12. 2019).
- Metsä Fibre (2013). *Metsä Groupin Joutsenon sellutehtaan kaasutuslaitos vihittiin käyttöön*. URL: <https://www.metsagroup.com/fi/Media/kaikki-uutiset/Pages/Uutinen.aspx?EncryptedId=7E05802A181646C8> (viitattu 14. 10. 2019).
- Metsä Fibre (2019). *Äänekosken biokaasulaitos Metsä Fibren omistukseen*. URL: <https://www.metsafibre.com/fi/media/Erinomaisuus-ja-Innovaatiot/Pages/Aanekosken-biokaasulaitos-Metsa-Fibren-omistukseen.aspx> (viitattu 14. 10. 2019).

- Metsäteollisuus ry (2017a). *Metsäteollisuus on yksi suurimmista teollisuuden aloista*. [PowerPoint-tiedosto]. URL: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/metsateollisuus/> (viitattu 21.9.2019).
- Metsäteollisuus ry (2017b). *Puupohjaista raaka-ainetta käyttävät biojalostamot*. [PowerPoint-tiedosto]. URL: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/energia-ja-logistiikka/> (viitattu 14.10.2019).
- Metsäteollisuus ry (2018). *Metsäteollisuuden tehdaspolttoaineet 2017*. [PowerPoint-tiedosto]. URL: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/energia-ja-logistiikka/> (viitattu 21.9.2019).
- Metsäteollisuus ry (2019a). *Massa- ja paperiteollisuus*. URL: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/massa-ja-paperiteollisuus> (viitattu 21.9.2019).
- Metsäteollisuus ry (2019b). *Metsäteollisuuden tuotanto ja vienti 2018*. [PowerPoint-tiedosto]. URL: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/massa-ja-paperiteollisuus> (viitattu 21.9.2019).
- Metsäteollisuus ry (2019c). *Metsävarat*. [PowerPoint-tiedosto]. URL: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/metsavarat/> (viitattu 26.11.2019).
- Metsäteollisuus ry (2019d). *Suomen suurimmat metsäteollisuusyritykset*. [PowerPoint-tiedosto]. URL: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/metsateollisuus/> (viitattu 21.9.2019).
- Meyer, T. & Edwards, E. A. (2014). Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. *Water Research* 16, 321–349.
- Näyhä, A., Hämäläinen, S. & Pesonen, H. (2009). Biorefineries - Future Business Opportunity for Forest Clusters: Diffusion of Forest Biorefineries in Scandinavia, North America and South America. *University of Jyväskylä, School of Business and Economics* 38/2009.
- Neste (2019a). *Neste MY uusiutuva diesel™ -tuotteen edut*. URL: <https://www.neste.com/fi/puhtaammat-ratkaisut/tuotteet/uusiutuvat-polttoaineet/neste-my-uusiutuva-diesel/uusiutuvan-dieselin-edut> (viitattu 12.10.2019).
- Neste (2019b). *Uusiutuvat tuotteet*. URL: <https://www.neste.com/fi/konserni/tietoa-meista/liiketoiminta/uusiutuvat-tuotteet> (viitattu 12.10.2019).
- Ojanen, P. (2001). Sellu- ja paperitehtaiden lietteiden käsittely ja hyötykäyttö sekä niitä rajoittavat tekijät. *Alueelliset ympäristöjulkaisut* 223.
- Pöyry Management Consulting Oy (2017). *Metsäbiomassan kustannustehokas käyttö. Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 23/2017*.
- Rejlers (2019). *Kajaanin bioetanolilaitos (Cellunolix®)*. URL: <https://www.rejlers.fi/Projektit/Teollisuus/Kajaanin-bioetanolilaitos-Cellunolix/> (viitattu 12.10.2019).

- Seppälä, J., Asikainen, A., Kalliokoski, T., Kanninen, M., Koskela, S., Ratinen, I. & Routa, J. (2017). Tutkijoiden pääviestit metsien käytön ilmastovaikutuksista. *Suomen ilmasto-paneelin raportti 1/2007*.
- Sipilä, E., Kiuru, H., Jokinen, J., Saarela, J., Tamminen, S., Laukkanen, M., Palonen, P., Nylund, N.-O. & Sipilä, K. (2018). Biopolttoaineiden kustannustehokkaat toteutuspolut vuoteen 2030. *Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 63/2018*.
- Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F. & Hernández-Loyo, F. J. (2012). 8. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. *Hydrogenation*. Toim. I. Karamé. [E-kirja]. In-techOpen. ISBN: 978-953-51-4272-0.
- St1 (2019a). *Q Power ja St1 pilotoivat synteettisen polttoaineen valmistusta biojalostamon hiilidioksidista*. URL: <https://www.st1.fi/q-power-ja-st1-pilotoivat-synteettisen-polttoaineen-valmistusta-biojalostamon-hiilidioksidista> (viitattu 22. 10. 2019).
- St1 (2019b). *St1 Cellunolix® Biojalostamo - Biotuotteita sahanpurusta*. [pdf-tiedosto]. URL: https://puumies.fi/wp-content/uploads/2019/03/mittauspaivat_st1.pdf (viitattu 16. 10. 2019).
- Talebnia, F. (2015). Chapter 5 - Bioethanol from Lignocellulosic Wastes: Current Status and Future Prospects. *Biofuel and Biorefinery Technologies 1: Lignocellulose-Based Bioproducts*. Toim. K. Karimi. [E-kirja]. Springer International Publishing Switzerland, 175–206. ISBN: 978-3-319-14033-9.
- UPM Biopolttoaineet (2019a). *Kehittyneiden biopolttoaineiden valmistus*. URL: <https://www.upmbiofuels.com/fi/upm-biopolttoaineet/tuotanto/> (viitattu 12. 10. 2019).
- UPM Biopolttoaineet (2019b). *Selvitys uuden mahdollisen biojalostamon sijoittamisesta Kotkaan*. URL: <https://www.upmbiofuels.com/fi/upm-biopolttoaineet/> (viitattu 27. 11. 2019).
- UPM Biopolttoaineet (2019c). *UPM Biopolttoaineet lukuina*. URL: <https://www.upm.com/fi/liiketoiminnot/upm-biopolttoaineet/> (viitattu 12. 10. 2019).
- UPM Biopolttoaineet (2019d). *UPM BioVerno -nafta korvaa fossiilisia raaka-aineita*. URL: <https://www.upmbiofuels.com/fi/liikennepolttoaineet/upm-bioverno-nafta-polttoaine/> (viitattu 17. 11. 2019).
- Valmet (2018). *LignoBoost - Lignin from kraft black liquor*. [PowerPoint-tiedosto]. URL: <https://www.valmet.com/more-industries/bio/lignin-separation/> (viitattu 13. 10. 2019).
- Viikari, L. & Alén, R. (2011). Chapter 7 - Biochemical and chemical conversion of forest biomass. *Papermaking Science and Technology 20: Biorefining of Forest Resources*. Toim. R. Alén. Paperi ja Puu Oy / Paper Engineers' Association, 225–261. ISBN: 978-952-5216-39-4.
- Zhang, X., Yang, W. & Blasiak, W. (2011). Modeling Study of Woody Biomass: Interactions of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. *Energy & Fuels* 25.10, 4786–4795.